

Année 1964

N° d'ordre : 115

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
DE CRISTALLOGRAPHIE APPLIQUÉE

PAR

Guy CHASSAGNE

Licencié ès Sciences

**Réalisation d'un diffracteur à électrons
à cathode de Steigerwald
et application à l'étude de l'alliage Ni-Al
en couches minces, attaqué par la soude.**

Soutenue le 29 Septembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. A. BOUTILLIER ...	Président
P. MICHEL	} Examineurs
S. TEICHNER	

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
DE CRISTALLOGRAPHIE APPLIQUÉE

PAR

Guy CHASSAGNE

Licencié ès Sciences

**Réalisation d'un diffracteur à électrons
à cathode de Steigerwald
et application à l'étude de l'alliage Ni-Al
en couches minces, attaqué par la soude.**

Soutenue le 29 Septembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. A. BOUTILLIER ...	Président
P. MICHEL	} Examineurs
S. TEICHNER	

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0027

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mlle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle	GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M.P.C.

Maitre de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lyon.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Doyen H. LONGCHAMBON, directeur du Laboratoire, pour son accueil bienveillant au sein de ce laboratoire, pour sa grande compréhension, ses conseils et ses encouragements continuels.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. MICHEL, qui m'a proposé le sujet de cette étude, m'a initié au travail de recherche et a constamment orienté mes travaux, me faisant bénéficier de sa grande expérience scientifique. Je tiens aussi à le remercier de l'amabilité inépuisable de son accueil.

Je remercie Monsieur le Professeur A. BOUTILLIER pour l'accueil qu'il a toujours su me réserver en me faisant profiter largement de ses connaissances et en me suggérant bien souvent, par d'appréciables critiques, d'autres aspects des problèmes discutés.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur S. TEICHNER, qui a bien voulu faire partie de mon jury.

Je tiens enfin à remercier Messieurs CARTERON et MEAUDRE, techniciens du laboratoire, pour leurs réalisations et leurs astucieuses conceptions techniques.

Que toutes les personnes participant à la vie du laboratoire reçoivent l'expression de ma gratitude pour leur aide amicale.

I n t r o d u c t i o n

De nombreuses études ont eu pour objet les alliages métalliques en couches minces, et ceci tant au point de vue pratique que théorique.

Au point de vue des applications, l'utilisation d'alliages permet d'étendre la gamme des films minces formés d'un métal pur et ainsi de trouver de nouvelles utilisations. Au point de vue théorique les propriétés des couches minces d'alliages, comme celles de métaux purs d'ailleurs, montrent des différences essentielles par rapport au composé massif et permettent, vu leur faible épaisseur, de donner plus d'importance à la surface et ainsi d'en étudier le comportement et d'aborder l'étude des réactions superficielles.

On désigne par couches minces, des dépôts d'épaisseur inférieure au micron et en général de l'ordre de quelques centaines d'Angstroems.

Des alliages binaires peuvent être préparés par plusieurs méthodes [1] .

- 1) On peut évaporer l'alliage préparé à l'état massif.
- 2) L'alliage peut être formé par diffusion en partant d'une couche double évaporée, de dépôts électrolytiques successifs ou par précipitation d'ions métalliques en solution. La projection cathodique offre encore une possibilité de formation.
- 3) L'évaporation simultanée des deux métaux conduit à l'alliage.

L'étude des couches minces ne peut pas être menée à son terme par la seule technique métallographique. Pour "identifier" les constituants, les phases en présence et examiner leur structure, il faut utiliser la diffraction des électrons par les constituants de l'alliage. En effet cette technique nécessite des couches minces au sens défini plus haut et peut livrer l'identité d'une substance. Des cristaux de taille convenable donnent

directement un plan du réseau polaire et ainsi des renseignements précieux et souvent indispensables à la détermination du système cristallin et du mode de réseau du corps en question.

Les alliages nickel-aluminium ont été très étudiés tant au point de vue théorique [2] que pratique. La chimie organique utilise fréquemment, pour la formation de nouveaux corps, l'hydrogénation; cette réaction est réalisée grâce à l'intervention d'un catalyseur. En premier fut utilisé le nickel chargé en hydrogène par la réduction vers 350°C d'oxydes ou d'hydroxydes de nickel dans un courant d'hydrogène. Actuellement la préparation d'un catalyseur métallique se fait en éliminant l'un des constituants d'un alliage binaire du nickel par attaque alcaline ou acide. RANEY [3] en 1925 a appliqué cette méthode à un alliage Ni-Si; par la suite les propriétés catalytiques d'un alliage Ni-Al attaqué par la soude, furent jugées plus intéressantes.

A l'état massif de nombreux travaux ont été réalisés sur le catalyseur ainsi préparé. J'ai désiré entreprendre son étude en couches minces. Les travaux effectués en microscopie et en diffraction électronique sur des préparations de nickel catalytique obtenues après amincissement du composé massif se sont tous révélés plus ou moins décevants. J'ai donc entrepris la formation du nickel catalytique lui-même en couche d'épaisseur convenable.

L'ensemble de mon travail comporte les étapes suivantes:

- 1) Réalisation d'un diffracteur d'électrons utilisant une cathode de type "STEIGERWALD".
- 2) Préparation des composés définis du système binaire Ni-Al en couches minces.
- 3) Etude par diffraction électronique des couches minces de nickel catalytique obtenues après attaque à la soude des différents composés définis du système binaire Ni-Al.
- 4) Conclusion.

lère P a r t i e
-----REALISATION D'UN DIFFRACTEUR A ELECTRONS .

-----1.- Intérêt de la diffraction des électrons.

La diffraction des électrons est basée sur l'interaction de l'onde associée aux électrons avec la matière. Ce phénomène a été mis en évidence la première fois en 1927 par DAVISSON et GERMER.

La diffraction électronique rappelle par de nombreux côtés la diffraction des Rayons X par la matière. Mais, si la diffraction des électrons était en tout point identique à la diffraction des rayons X, cette méthode ne serait qu'une variante sans grand intérêt. En réalité il y a de nombreuses différences; je vais ici plus spécialement considérer celles qui sont importantes dans le cadre de mon travail.

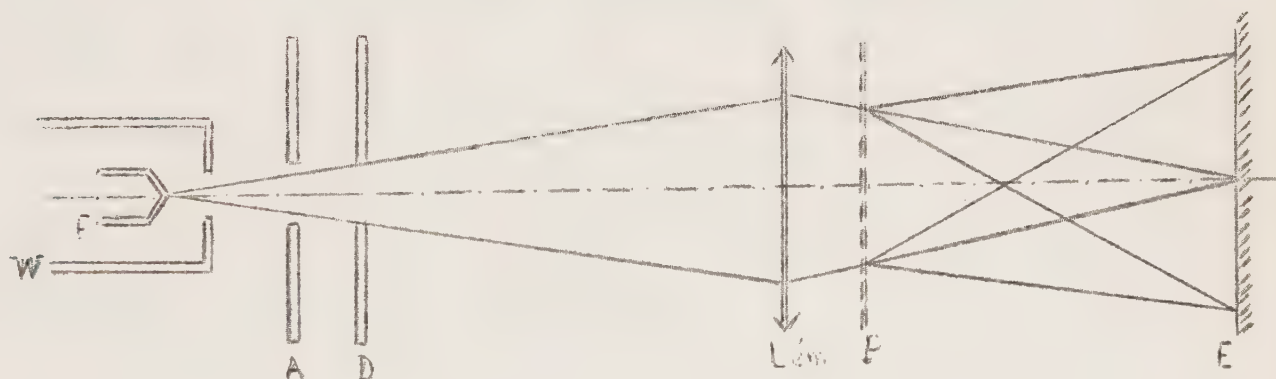
a) Les électrons sont fortement absorbés par la matière, aussi leur diffraction exige des couches minces dans l'étude par transmission. L'épaisseur requise est de l'ordre de la centaine d'angstroems pour des préparations formées d'atomes de numéros atomiques moyens (autour de 50). Cette exigence est favorable pour l'étude des préparations de faible épaisseur là où les rayons X sont difficilement utilisables (10^{-18} g de matière suffit pour donner un diagramme). Malheureusement ces considérations présentent un inconvénient pratique important. Les électrons sont en effet absorbés aussi par l'air atmosphérique, d'où la nécessité d'opérer dans un vide poussé. La diffraction électronique est une méthode de choix pour l'étude des couches minces et des réactions superficielles.

b) Une autre particularité qui m'a fait choisir la diffraction électronique comme méthode d'étude de mes prépara-

tions, réside dans le fait que la diffraction électronique est spécialement indiquée pour localiser les éléments légers dans les structures. En effet le faisceau électronique n'est pas seulement diffracté par le nuage électronique des atomes comme ceci est le cas pour le rayonnement électromagnétique des Rayons X, mais aussi par le noyau. Il y a interactions entre le faisceau électronique et les forces coulombiennes dérivant du potentiel qui règne à l'intérieur des cristaux. Ainsi les atomes légers, et notamment le proton H^+ qui lui ne diffracte pas les Rayons X, présentent une interaction importante avec les électrons du faisceau.

Il faut ajouter ici que l'interaction entre le faisceau et la matière est beaucoup plus grande que dans le cas des rayons X, l'intensité de diffraction est environ 10^8 fois plus forte. Une faible quantité de matière donne un cliché de diffraction en très peu de temps, de l'ordre de la seconde.

II. - Principe d'un diffracteur à électrons - [4] -



(fig. 1)

- A = anode
- D = diaphragme
- E = écran fluorescent
- F = filament
- Lém = lentille électromagnétique
- P = préparation
- W = wehnelt

Un appareil de diffraction électronique (fig.1) comporte une source d'électrons, un système de diaphragmes, une ou plusieurs lentilles électroniques, un porte-préparation, enfin un écran fluorescent qui, en s'éclipsant, découvre une plaque photographique. L'enceinte de cet ensemble doit se trouver à une pression très basse, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mm de mercure.

La largeur du faisceau électronique est définie par la source, les diaphragmes et les lentilles électroniques. Ces dernières ont un rôle essentiel, un diaphragme réduit certes la largeur du faisceau mais aussi la luminosité, une lentille électronique à grande distance focale donne un diagramme beaucoup plus lumineux.

La source d'électrons du diffracteur est en général un filament chauffé par l'énergie électrique, entouré d'un cylindre de WEHNELT, ayant le rôle d'une lentille électronique. La lentille électronique proprement dite donne sur l'écran fluorescent l'image du cross-over (point de convergence du faisceau électronique à la sortie de la cathode) - ou d'un diaphragme situé très près.

Le porte-préparation doit permettre le déplacement de la préparation dans le vide, accessoirement il permet de chauffer ou refroidir la préparation.

III-Choix de la source d'électrons.

Deux types de sources sont utilisées :

- la cathode à gaz - elle donne une source fine et un faisceau particulièrement monochromatique, elle nécessite un degré de vide bien défini maintenu par une fuite réglée pour chaque débit et chaque potentiel accélérateur, ce qui constitue une servitude très lourde.

- la cathode thermoionique - le réglage de l'intensité du faisceau est réalisé par un rhéostat de chauffage du filament, ce système est très souple.

La cathode de STEIGERWALD utilisée dans la diffracteur que j'ai réalisé, appartient à cette dernière catégorie.

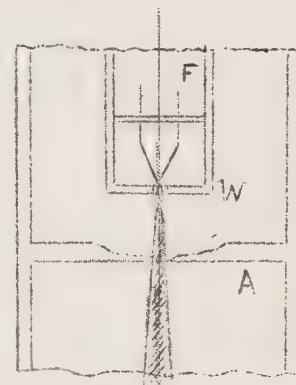
IV. - La cathode de STEIGERWALD. [5] .

1°) Système habituel - C'est le système triode : filament (ou cathode proprement dite), wehnelt, anode (fig.2).

L'ouverture du wehnelt, faible, est limitée par l'aberration de sphéricité.

Le filament est en épingle à cheveux. Le champ accélérateur entre cathode et anode, traverse l'ouverture du wehnelt et extrait les électrons du filament.

Le wehnelt est à un potentiel négatif réglable, d'où une accumulation de la charge d'espace au voisinage du filament. Ceci permet le réglage de l'intensité du faisceau. La charge d'espace rend de plus l'émission indépendante des variations de température du filament et évite l'influence de sa texture superficielle sur la distribution de l'intensité dans le faisceau.



(Fig. 2)

$$V_F = -50000 \text{ volts}$$

$$V_W = -50150 \text{ volts}$$

$$V_A = 0 \text{ volt}$$

La forme du faisceau est conditionnée par le champ au voisinage même du filament, là où les électrons ont encore une faible vitesse. Les équipotentielles du champ au voisinage du wehnelt sont fortement courbées : pour les électrons lents on a ainsi une lentille fortement convergente; le cross-over est très proche du filament, le faisceau quitte la cathode, très divergent; à 10 cm de la cathode, la densité du faisceau est très faible.

Pour réaliser une cathode à haute brillance, il faut d'abord en définir les paramètres.

2°) Relation entre l'intensité d'illumination et l'ouverture - La marche du faisceau électronique entre cathode et objet est régie, comme dans tout système optique, par la formule d'HELMHOLTZ:

$$j_b = j_o \frac{V}{V_o} \alpha_b^2 \quad (1)$$

j_b = densité électronique sur l'objet

j_o = densité électronique d'émission sur la cathode

V = tension d'accélération

α_b = ouverture d'illumination dans le plan du faisceau (plus grand angle sous lequel le faisceau coupe l'axe optique)

V_o = potentiel d'extraction des électrons du filament, vérifiant la relation $e V_o = kT$

La densité électronique j_b est définie par trois facteurs :

- j_o lié à l'émission du filament,
- V et α_b liés aux facteurs optiques de cheminement des électrons dans le faisceau.

On ne peut les étudier séparément; ils varient ensemble, mais très différemment.

Pour augmenter l'intensité du faisceau d'électrons, on pourrait pousser le chauffage : la durée de vie du filament serait réduite. On pourrait aussi profiter du fait que j_o augmente le champ en avant du filament, aussi longtemps que la charge d'espace est entretenue par le chauffage du filament. Mais le domaine émissif de la cathode est agrandi par l'augmentation du champ. Or, le faisceau est divergent, seule la partie centrale est utile, le courant parasite augmente. L'accroissement de j_o nécessite une haute tension à très grand débit et entraîne de sérieux inconvénients. Il faut donc s'attaquer aux autres facteurs de (1).

$\frac{V}{V_0}$ est peu accessible - V dépend de la construction de l'appareil. Pour diminuer V_0 , il faut réduire le chauffage du filament : la diminution consécutive de j_0 est supérieure au gain ainsi obtenu.

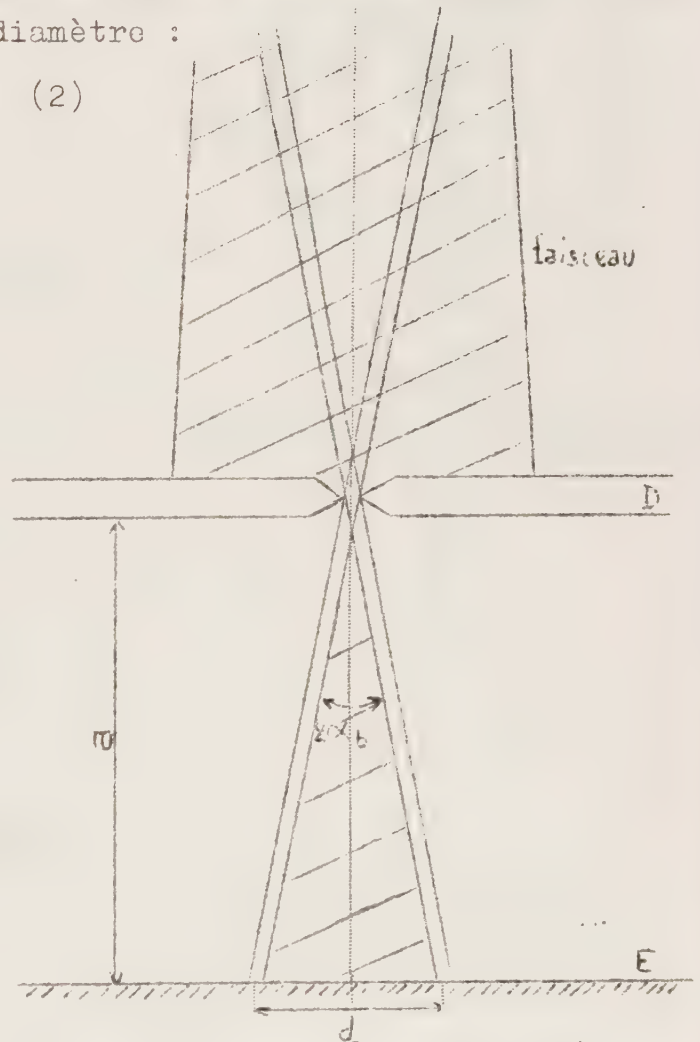
Reste α_b . Des croisements de faisceaux d'électrons existent dans tout le faisceau. Comme le montre la fig.3, on peut introduire un diaphragme de faible ouverture dans le faisceau, et en négligeant son diamètre :

$$\alpha_b \approx \frac{1}{2} \frac{d}{a} \quad (2)$$

Mais pour la cathode de la figure 1, aucune forme de diaphragme n'améliore α_b . La seule solution est l'adjonction d'un condenseur qui concentre le faisceau sur l'objet. Si α_b double, j_b quadruple. La limite de l'ouverture est l'aberration de sphéricité de l'objectif, soit en pratique

$$\alpha_b = 2-3 \times 10^{-3}.$$

Or l'ensemble devient lourd et difficile à régler. Il faut augmenter α_b d'une autre façon.



(fig. 3)

3°) Principe d'une nouvelle source d'électrons. - Dans le système habituel (fig.4), la cathode a une partie utile représentée non hachurée. De chaque point de C part un faisceau

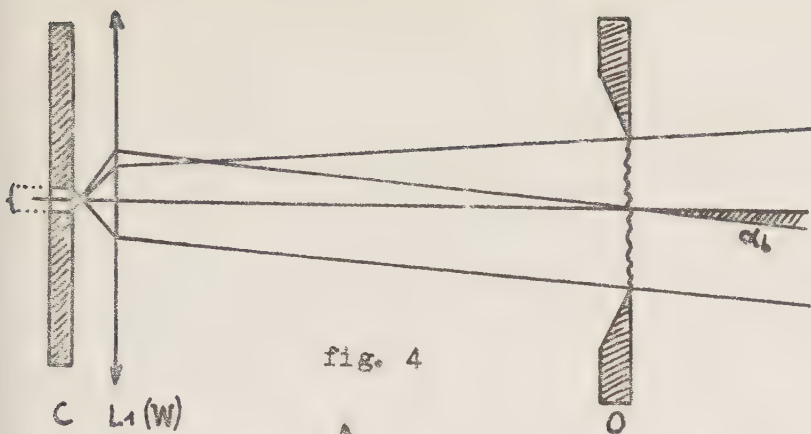


fig. 4

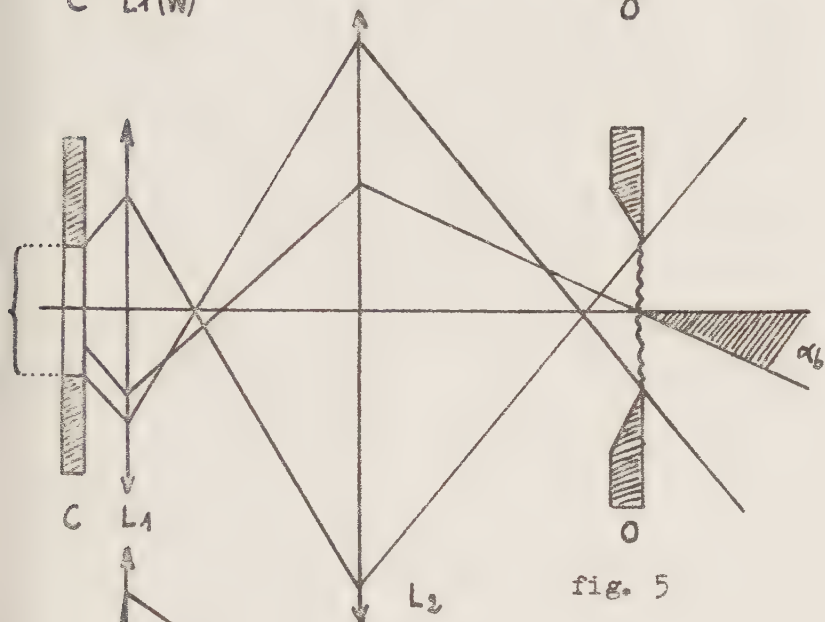


fig. 5

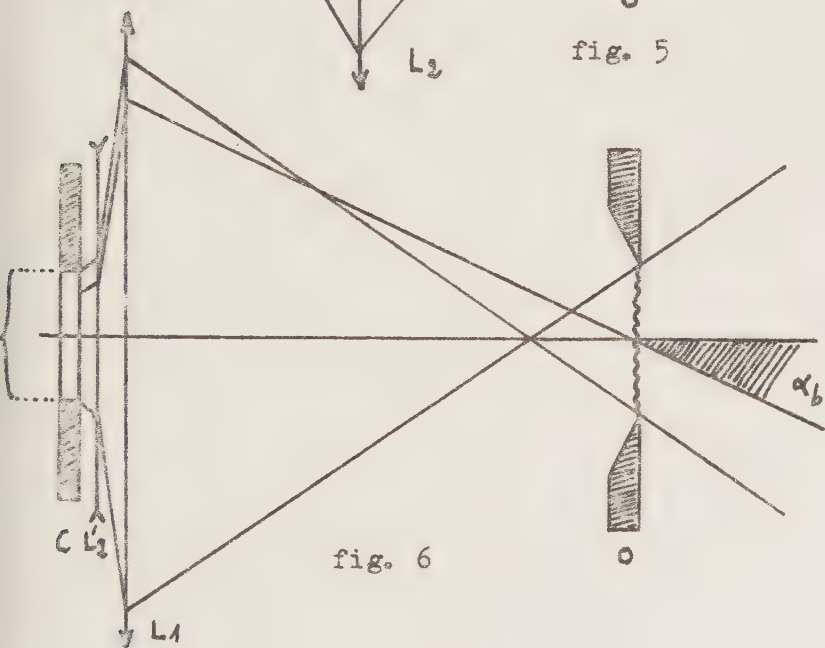


fig. 6

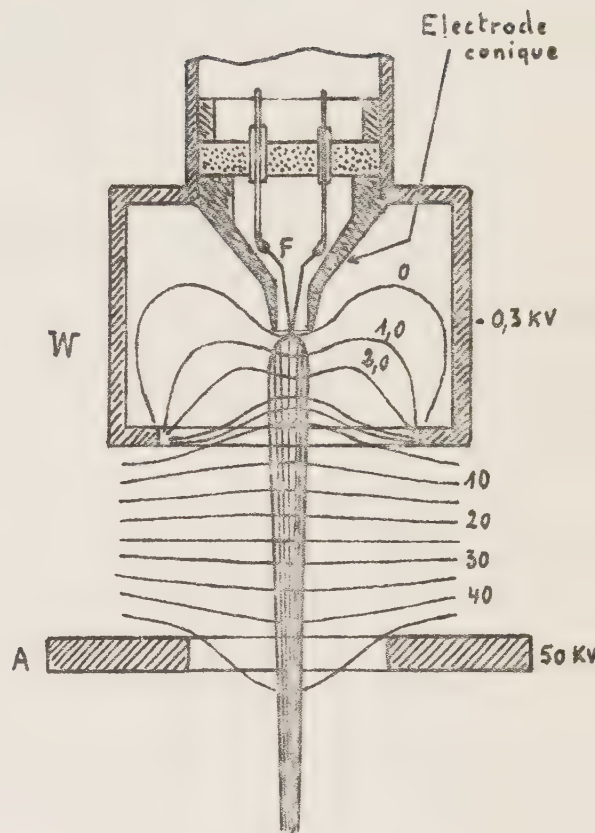


fig. 7

Schéma de la cathode de STEIGERWALD, montrant l'action divergente due à l'électrode conique dans le champ accélérateur.

N.B

Pour faciliter l'examen des 3 schémas, L_1 est toujours au même endroit et sa distance focale ne varie pas - (contrairement à la réalité) .

d'inclinaison maximale 45° . La lentille L_1 correspond à l'action du wehnelt, la faisceau est divergent, α_b est petit.

Si on ajoute un condenseur (L_2), un deuxième foyer existe près de l'objet. La densité j_b augmente, donc α_b a augmenté. Ainsi on utilise une plus grande partie de la cathode. (fig.5).

Comme l'indique la figure 6, une lentille divergente L'_2 placée avant L_1 donne le même résultat. L_1 est à nouveau la lentille divergente due au wehnelt. Ce système est utilisé en optique pour un télé-objectif. Avec la lentille divergente (L'_2) on obtient, malgré la présence d'une forte lentille convergente (L_1), une grande distance focale de l'ensemble. L'introduction de L'_2 augmente la partie utile de la cathode, car l'angle d'ouverture augmente. Le foyer utile, déterminant pour α_b , se déplace vers l'objet, et α_b croît. En examinant les figures 5 et 6, on voit que le même domaine de la cathode illumine l'objet. Ce système est quant à j_b et α_b , équivalent à l'utilisation d'un condenseur. Comme la grande distance focale de l'ensemble est déterminante, on peut appeler cet ensemble, cathode à foyer éloigné.

4°) Réalisation pratique d'un tel système. - La combinaison Wehnelt-Anode est une lentille à immersion (accélératrice), il faut conserver ce système. Pour les raisons données précédemment de localisation de la charge d'espace et de limitation de la partie émissive du filament, le wehnelt doit être à un potentiel négatif par rapport à la cathode. On a ainsi une forte lentille convergente dans l'ouverture de W. La figure 7 montre l'action divergente possible très près du filament. Ce dernier, en épingle à cheveux, est placé dans une électrode conique qui est au potentiel du wehnelt. Le wehnelt lui-même est éloigné de F et a un grand diamètre d'ouverture. Il y a ainsi beaucoup de place dans laquelle les équipotentielles du champ accélérateur

s'enfoncent profondément et entourent la partie conique. La courbure de ces équipotentiellles a sur le faisceau d'électrons une action divergente au voisinage immédiat du filament et une action convergente plus loin. Si le potentiel de l'ensemble, électrode conique et wehnelt, varie, le champ accélérateur y pénètre plus ou moins profondément: la partie divergente varie par rapport à la partie convergente et par conséquent la distance focale. Le choix des dimensions géométriques et du potentiel de W permet de conserver une charge d'espace convenable avec un chauffage modéré du filament.

Ces considérations sont confirmées par l'expérience et les mesures de j_b et de α_b .

Autre avantage de cette cathode : comme le cône entoure le filament et non le faisceau, on peut utiliser un potentiel négatif élevé; ainsi le champ est maximal au centre et décroît rapidement, la surface agissant sur le courant du faisceau est ainsi très faible, et un très bon rapport existe entre densité de courant et courant total. On a une bonne image avec quelques dixièmes de microampère. De plus la position du filament n'est pas critique, on peut le centrer à l'oeil. Le filament et le condensateur forment bloc : ils ne nécessitent aucun centrage relatif ultérieur.

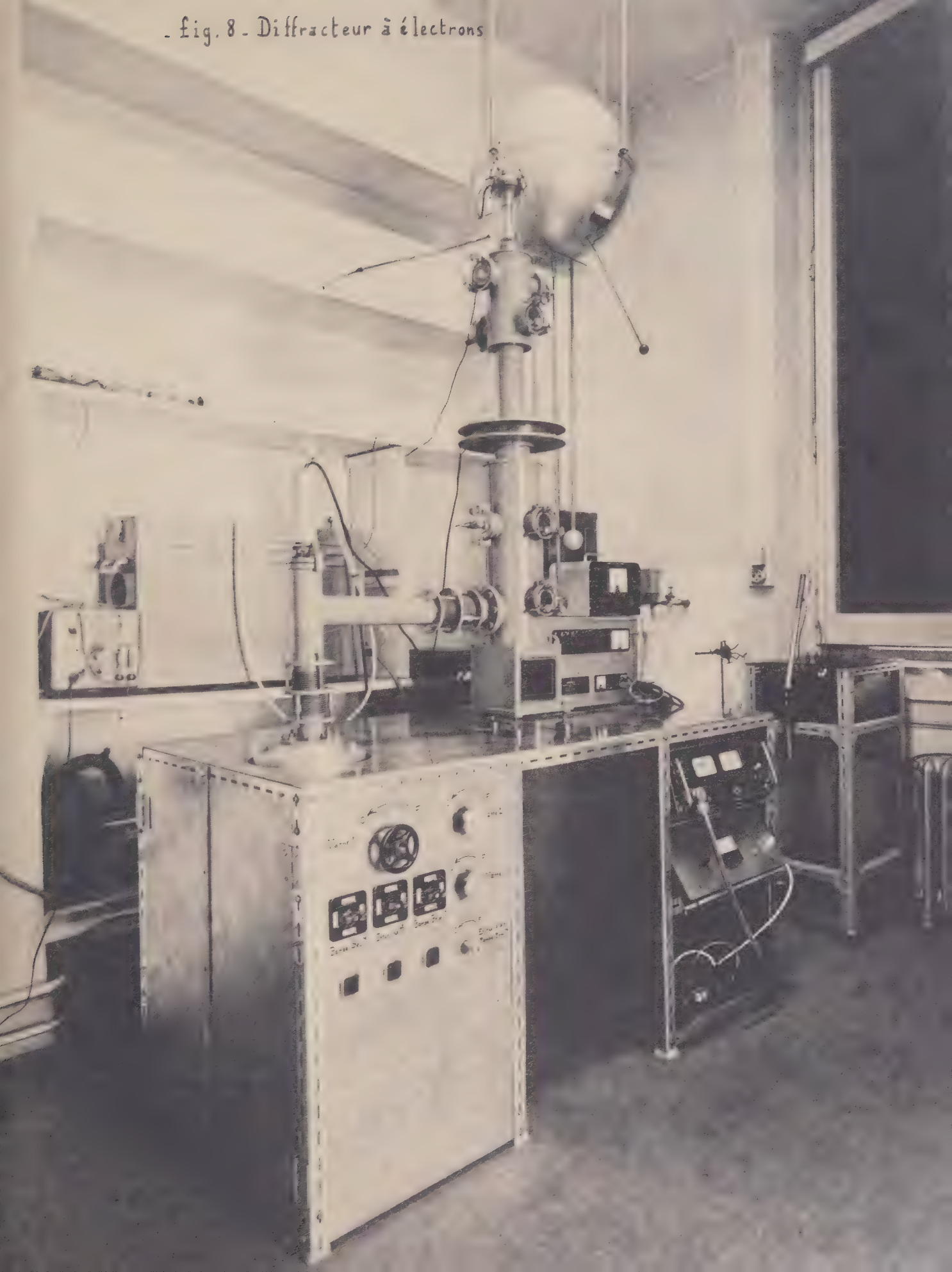
V - Construction du diffracteur .

Il a été réalisé au laboratoire (fig. 8).

La cathode type STEIGERWALD est en acier inoxydable. Le filament est un fil de tungstène de 0,1 mm de diamètre. Le schéma (fig. 9) donne les dimensions.

Cette cathode est facilement accessible et démontable. Elle est fixée sur un cylindre de verre, par gravité, à l'aide de joints toriques. L'anode en acier a une ouverture de 2 cm

- fig. 8 - Diffracteur à électrons



de diamètre, elle est en position fixe. La cathode est centra-
ble par rapport à l'anode, par deux mouvements de translation
rectangulaires.

La lentille électronique est une lentille électroma-
gnétique, solénoïde très plat, alimentée par un ensemble redres-
seur stabilisé. Sa position est réglable.

L'enveloppe est en cuivre, elle comporte de nombreuses
ouvertures pour des utilisations ultérieures. L'appareil est re-
lié par des tubes souples en tombac à l'installation de vide.
Cette dernière comporte une pompe à palettes pour le vide pri-
maire et une pompe à diffusion fractionnante pour le vide se-
condaire. Sans piège spécial l'installation est utilisable avec
une tension d'accélération pouvant atteindre 80 KV. Une jauge
Pirani et une jauge à ionisation type Penning complètent cet
équipement.

L'alimentation haute-tension est stabilisée à 10^{-5} ,
elle fournit une tension variable de 10 à 100 KV.

Le porte-préparation, muni d'un joint Wilson, permet
translation et rotation de l'objet.

Le châssis photographique comporte une plaque photo
(plan-film) 9 x 12, cachée par un écran fluorescent; ce dernier
s'éclipse par rotation d'une tige munie d'un joint Wilson.

Le diaphragme, muni également d'un joint Wilson, est
orientable dans toutes les directions. Un deuxième diaphragme,
de forme cylindrique pour avoir plusieurs diamètres d'ouvertu-
re, est placé juste avant l'objet pour éliminer les courants
électroniques parasites.

Des clichés de la source, observée sans diaphragme,
ont été réalisés pour des valeurs variables du potentiel du
Wehnelt et en faisant varier le débit (fig. 10). L'alimenta-
tion du filament est réalisée simplement par une batterie de

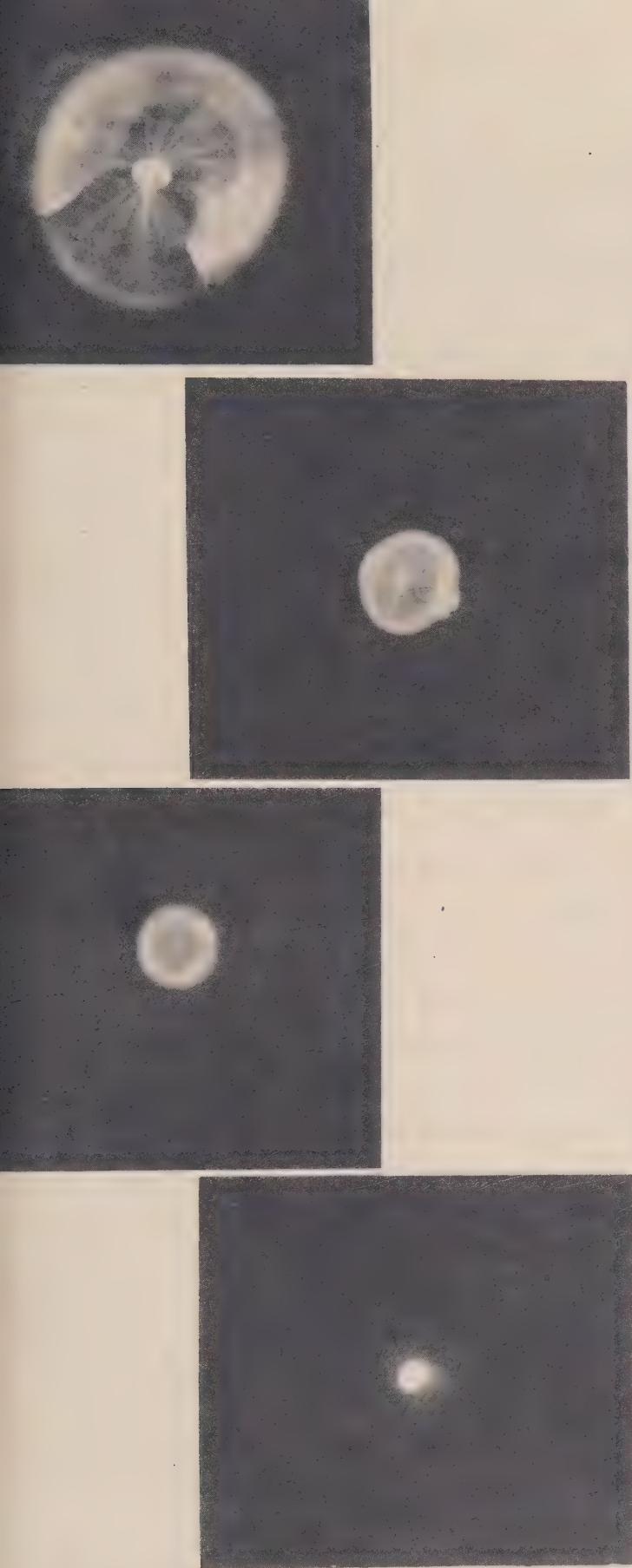


fig.10 - Focalisation effective à 50 KV
en fonction du potentiel du Wehnelt

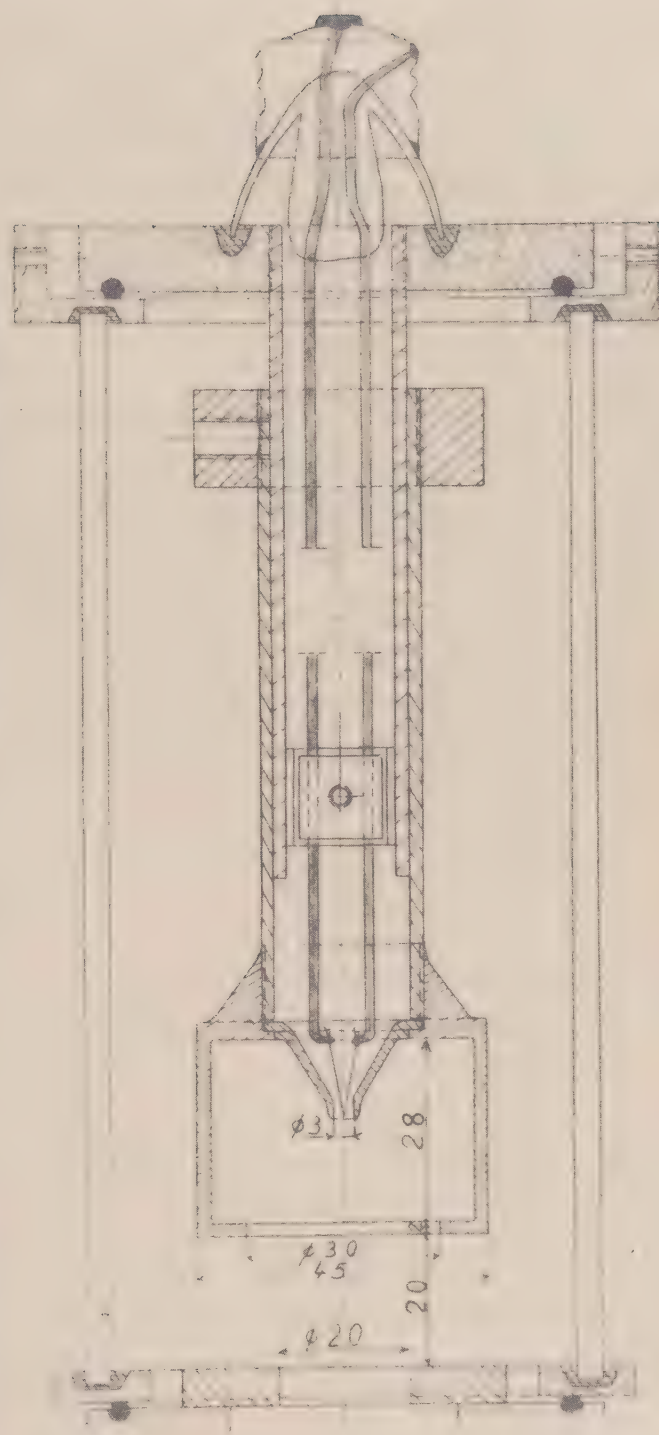


fig.9 - Croquis de la cathode

6 volts et un montage potentiométrique isolé à la haute tension, l'ensemble est très stable. Le potentiel du wehnelt varie grâce à un montage potentiométrique sur piles-batteries, de 0 à 405 volts. Ces deux alimentations sont placées dans une sphère métallique pour éviter les effets de pointe.

VI.- Utilisation du diffracteur.

La diffraction électronique permet l'étude d'une préparation par transmission ou par réflexion. Dans ce travail, j'ai utilisé uniquement la méthode par transmission pour laquelle l'épaisseur de l'échantillon est limitée. Le cliché obtenu est la représentation de l'intersection du réseau polaire par la sphère de réflexion. Cette dernière a un très grand diamètre puisque la longueur d'onde associée à l'électron est faible, pratiquement on utilise $\lambda (\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150}{V}} (1 - 5.10^{-7}V)$ où V est la tension accélératrice en volts. λ est de l'ordre de 0,05 Å. Ainsi on peut assimiler cette sphère à son plan tangent à l'origine du réseau polaire.

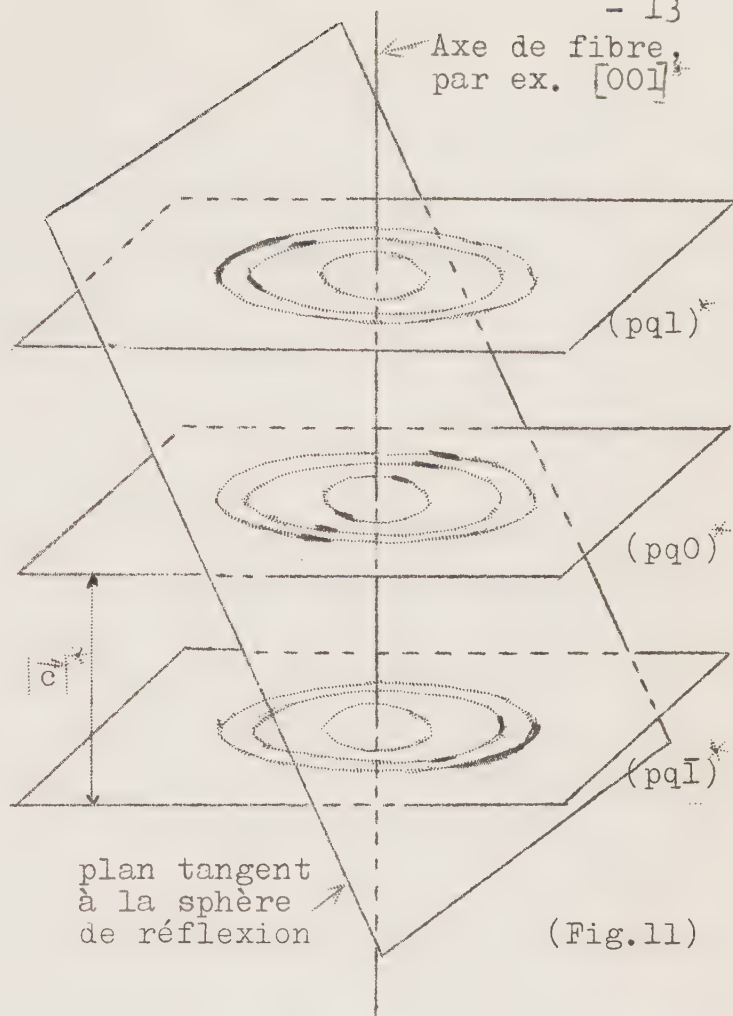
Pour un monocristal le cliché est une représentation directe d'un plan du réseau polaire. Pour une couche polycristalline, l'ensemble des réseaux polaires relatifs aux cristallites est une succession de sphères concentriques engendrées par la rotation de chacun des noeuds du réseau polaire autour de l'origine. Le cliché est l'intersection de ces sphères avec la sphère de réflexion, donc des anneaux centrés sur le faisceau direct, qui sont obtenus quelle que soit l'orientation de la préparation par rapport au faisceau (c'est un cliché du type DEBYE-SCHERRER).

Si la préparation présente une texture en couches minces, c'est-à-dire si les cristaux bien que désordonnés, conservent une direction parallèle commune, le réseau polaire tourne autour d'une rangée du réseau primitif qui est l'axe de fibre.

Lorsque l'axe du faisceau lui est parallèle, le cliché est formé de cercles concentriques. S'il est oblique, les cercles se déforment en arcs plus ou moins étendus (fig. 11).

La mesure des intensités diffractées est influencée par la nature du diagramme obtenu, par la forme, la grosseur des cristaux, et leurs orientations préférentielles. La formule donnant l'intensité diffractée

des rayons X est encore applicable, mais uniquement dans le cas de couches polycristallines sans orientation préférentielle en se rappelant qu'ici l'intensité diffractée vient principalement du noyau atomique. L'intensité est une fonction de $(Z-F)^2$ en appelant Z le numéro atomique et F le facteur de structure. Le facteur de diffusion atomique varie plus vite, sa représentation en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ est une courbe de pente beaucoup plus forte. Ainsi il ne faut pas s'attendre à un accord entre les intensités trouvées en diffraction X pour une série de plans (pqr) et celles obtenues en diffraction électronique pour la même famille.



2ème partie

PREPARATION DES COMPOSES DEFINIS DE L'ALLIAGE Ni-Al, EN COUCHES MINCES.

I. - Etude de l'alliage Ni-Al. [2] [6] [7] [8] [9] [10] [11]

La solubilité solide du nickel dans l'aluminium est très faible, bien que l'aluminium se dissolve dans le nickel jusqu'à un maximum de 20 atomes pour 100 environ.

La considération du diagramme d'équilibre de ce système d'après ALEXANDER et VAUGHAN, indique qu'il existe deux solutions solides et quatre composés intermétalliques définis (fig.12). Les phases $Ni_1 Al_3$ et $Ni_2 Al_3$ sont formées péritectiquement à 854°C et 1133°C respectivement. Ni Al fond à 1638°C. Une surstructure Ni_3Al se forme péritectiquement à 1395°C.

a) La phase $Ni Al_3$ n'est homogène qu'à la composition stoechiométrique, son réseau est orthorhombique, son groupe de symétrie est Pnma

paramètres $|\vec{a}| = 6,598 \text{ \AA}$, $|\vec{b}| = 7,352 \text{ \AA}$, $|\vec{c}| = 4,802 \text{ \AA}$.
nombre d'atomes par maille = 16

b) Le composé Ni_2Al_3 a un domaine d'existence serré, son réseau est hexagonal, son groupe de symétrie est $C \bar{3} m$.

paramètres $|\vec{a}| = 4,028 \text{ \AA}$, $|\vec{c}| = 4,891 \text{ \AA}$; $\frac{c}{a} = 1,2141$

nombre d'atomes par maille = 5.

Des mesures des paramètres du réseau et de densité ont montré que des sites vacants existent. La phase étant homogène de 37,2 à 41,3 atomes de Ni pour 100, le paramètre $|\vec{a}|$ augmente

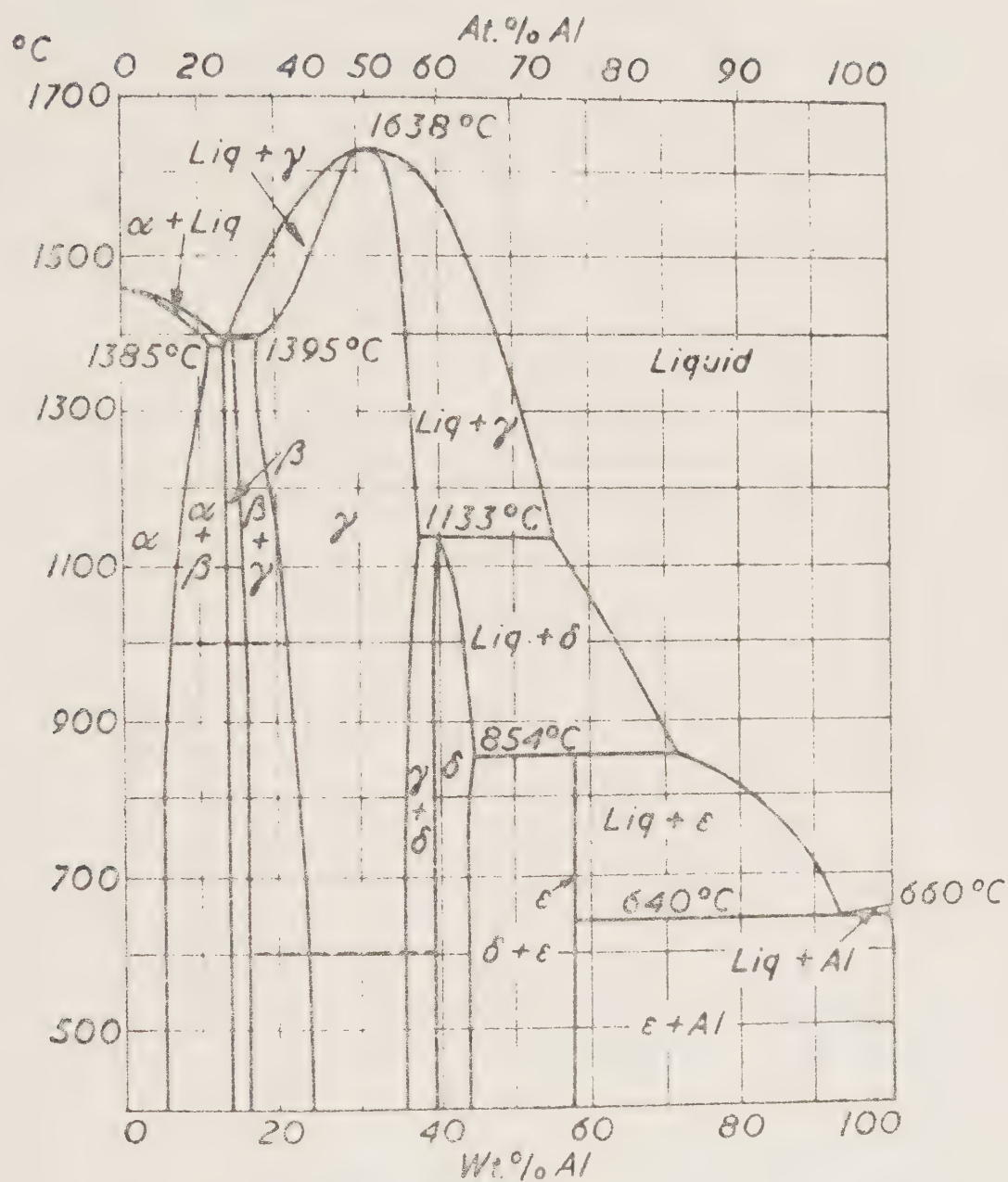


DIAGRAMME d'EQUILIBRE

Al-Ni

(Fig. 12)

phase β = composé Ni_3Al

phase δ = composé Ni_2Al_3

phase γ = composé NiAl

phase ϵ = composé NiAl_3

avec la quantité d'Al, $|c|$ demeurant pratiquement constant. BRADLEY et TAYLOR ont montré la variation de $\frac{c}{a}$ en fonction de la composition pour des alliages doucement refroidis.

c) Le composé NiAl a un large domaine d'existence, son réseau est cubique, sa structure est du type CsCl, son groupe de symétrie est $P m \bar{3} m$.

paramètre $|a| = 2,88 \text{ \AA}$.

nombre d'atomes par maille = 2

BRADLEY et TAYLOR ont montré l'existence de sites vacants dans le réseau des alliages riches en Al. Le paramètre $|a|$ varie avec la composition et présente un maximum pour 49,8 atomes de Ni pour 100; la densité varie également. GUSEVA (1951) a obtenu les mêmes résultats.

d) La phase Ni₃Al a un domaine d'existence très étroit, son réseau est cubique, sa structure est du type Cu₃Au, son groupe de symétrie est $P m \bar{3} m$.

paramètre $|a| = 3,561 \text{ \AA}$ (pour un alliage contenant 25,1 atomes d'Al pour 100).

nombre d'atomes par maille = 4.

BRADLEY et TAYLOR ont constaté et expliqué la variation anormale du paramètre : elle est liée à la vitesse de refroidissement et non à un changement du degré d'ordre. Ce travail fut repris par SCHRAMM (1941) puis par TAYLOR et FLOYD (1952) qui n'élucidèrent pas complètement ce phénomène.

II.- Méthode de préparation.

1°) Choix de cette méthode - Précédemment ont été rappelées les différentes méthodes permettant d'obtenir des alliages en couches minces.

La vaporisation de l'alliage implique l'obtention de cet alliage massif; ce n'était pas le but poursuivi. J'ai redouté

la lenteur de la diffusion entre deux couches évaporées séparément.

Dans la vaporisation cathodique, le métal est pulvérisé par décharge sous pression réduite, à partir d'une cathode. Les couches minces formées sont soumises pendant leur formation à l'action complexe d'une atmosphère gazeuse. Aussi ayant rejeté la projection cathodique pour ne pas avoir de gaz occlus, j'ai adopté l'évaporation simultanée des deux métaux, ou du moins une variante.

2°) Vaporisation des deux métaux. - Le mélange de deux vapeurs métalliques pures peut donner des alliages par condensation sur un support. Ceci nécessite, dans une cloche à vide, deux évaporateurs distincts réglés de façon à permettre la vaporisation des deux métaux à la même vitesse.

Pour éviter ce réglage, j'ai choisi un compromis entre cette méthode et la vaporisation de l'alliage. Disposant les deux métaux dans un même creuset, j'essaie de chauffer doucement pour former d'abord l'alliage, puis je le vaporise; mais il est difficile de le faire avec des métaux ayant des tensions de vapeur très différentes à une température donnée. Aussi pour homogénéiser les alliages par diffusion, faut-il prévoir un recuit.

Le nickel et l'aluminium ont des tensions de vapeur nettement différentes : à 1430°K, la tension de vapeur de Ni est de 10^{-5} mm Hg et à 1396°K, celle de Al est de 10^{-1} mm Hg. Il y a donc de fortes chances pour que l'aluminium s'évapore en grande partie le premier, l'alliage ne peut donc être réalisé que par recuit destiné à assurer la diffusion et l'homogénéisation par suite. Ainsi le procédé utilisé est-il une variante de l'évaporation simultanée.

3°) - Description de l'appareillage utilisé . -

a) Généralités. La vaporisation doit se faire dans une enceinte à très basse pression. En effet le libre parcours moyen des atomes métalliques l doit dépasser largement la distance source - préparation E ; $l = 10 E$ est admis généralement. Ainsi leur propagation peut être rectiligne. Les interactions chimiques ou physico-chimiques avec les molécules du gaz résiduel sont minimales. La pollution du dépôt par ce gaz sera évitée. De plus la surface de condensation se renouvelant constamment, toutes les molécules gazeuses métalliques s'y condensent et la couche n'est pas poreuse. Le temps d'évaporation intervient alors dans la probabilité de choc et le danger de pollution.

L'obtention de dépôts réussis est conditionnée par une très basse pression, mais aussi par une propreté méticuleuse de la surface de condensation.

b) Appareillage - L'installation comporte un bâti de pompage, une cloche où se fait la vaporisation, avec creuset évaporateur et four de recuit.

La très basse pression est obtenue par des pompes à grand débit : pompe à palettes, pompe à diffusion fractionnante, complétées par un piège à azote liquide évitant l'introduction de vapeurs d'huile silicone dans la cloche. La pression est mesurée par une jauge à ionisation type Penning, à la base de la cloche.

La cloche à vide comporte des entrées de courant isolées, un passage pour une tige et de nombreux passages en réserve.

L'évaporateur est un creuset en zircone frittée de forme cylindrique de 5 cm de diamètre pour 5 cm de hauteur; ce matériau résiste aussi bien à la corrosion par le nickel que par l'aluminium ou leur alliage. Ce creuset est chauffé par un entourage en ruban de tantale, ce dernier choisi pour son ca-

ractère réfractaire élevé et son absence de réaction à l'état solide avec la zircone. Des essais malheureux ont été effectués avec l'alumine et un ruban de molybdène; l'aluminium diffuse à travers l'alumine qui est rendue conductrice, le nickel ayant une température d'évaporation trop élevée, le molybdène devient cassant.

Le recuit d'homogénéisation nécessite un four pour lequel plusieurs qualités et servitudes sont nécessaires. Tout d'abord il doit atteindre la température maximale désirée, c'est-à-dire environ 600°C, son dégazage doit être pratiquement nul, enfin il doit servir aussi bien au dégazage du support de condensation qu'au recuit de l'alliage, sans gêner la vaporisation. Un four en forme de sandwich a été conçu, avec résistance boudinée en nichrome, logée entre des plaques réfractaires. Il est fixe dans la cloche, mais le porte-préparations est mobile et peut au gré de l'utilisateur, se trouver au-dessus du creuset ou à l'intérieur du four (fig. 13). Le four est entouré d'acier inoxydable poli qui assure une température donnée pour un chauffage minimal. Le porte-préparations comporte une plaquette qui obture l'entrée du four lors du recuit.

Le porte-préparations est une plaque d'acier inoxydable sur laquelle sont fixés des "ressorts" en tantale pour maintenir les supports de condensation (clivages de sel gemme). Il est animé d'un mouvement circulaire horizontal, et grâce à une tige-guide peut être en position "vaporisation" ou "recuit, dégazage".

Un couple chromel-alumel gainé d'alumine bifilaire est situé dans le four de recuit, à mi-hauteur, c'est-à-dire au niveau du porte-préparations.

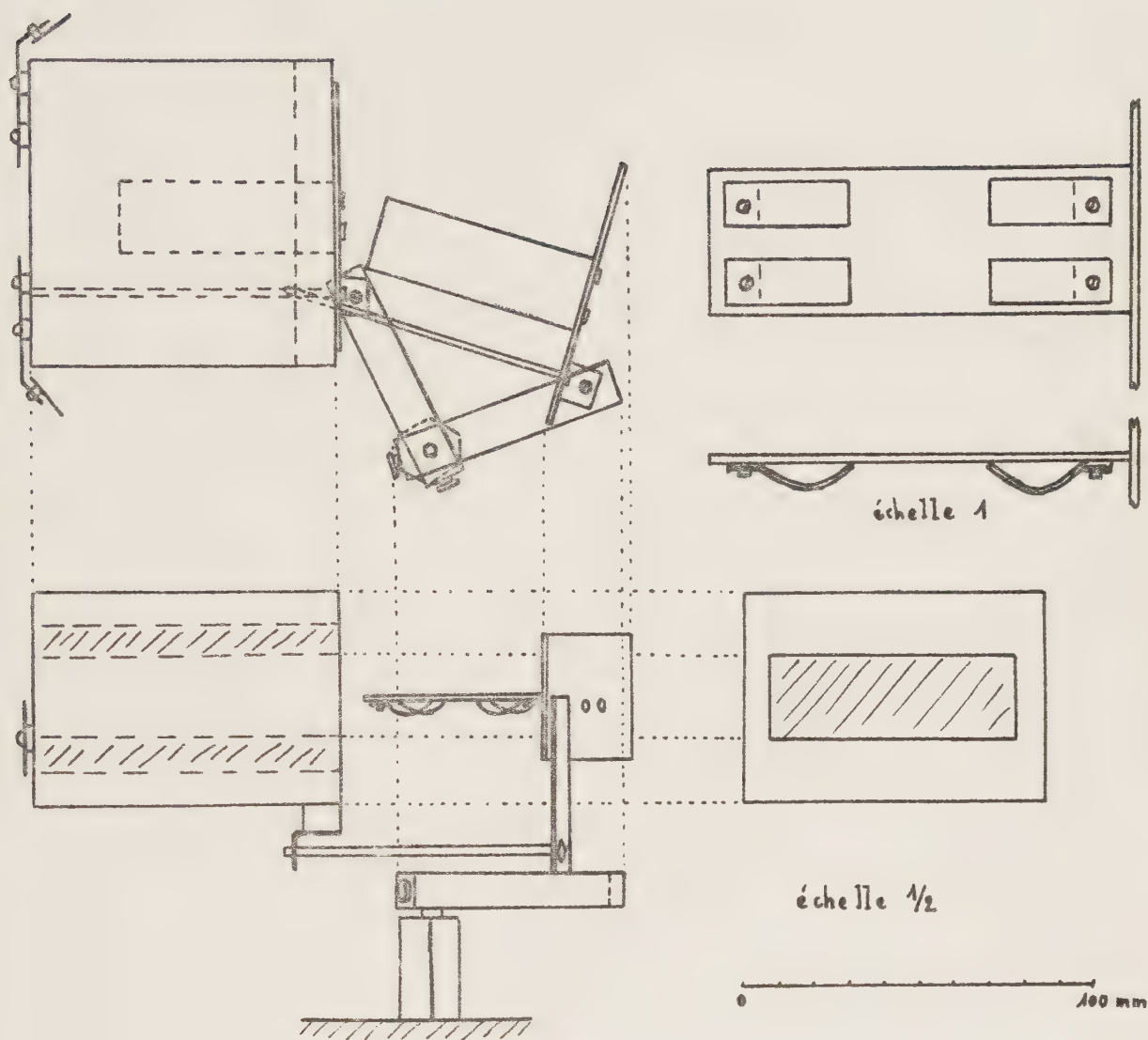


Fig. 13 - Four de recuit et support de préparations.

4°) - Mode opératoire

Grâce aux travaux de G. RANC (12) , j'ai pu calculer préalablement les quantités de matière nécessaires pour obtenir une épaisseur de dépôt compatible avec la diffraction électronique, elles sont toujours de l'ordre du milligramme pour une distance creuset-préparation d'environ 10 cm. J'ai utilisé du nickel en fil et de l'aluminium en lingot, tous deux très purs.

Comme supports de condensation, j'ai choisi des clivages de sel gemme tant pour répondre à l'exigence de propreté que pour avoir une séparation de la couche mince et de son support , voire une orientation préférentielle par épitaxie.

Les matériaux et les clivages en place, le vide est fait dans la cloche; en 50 minutes j'obtiens aisément 10^{-6} mm Hg. Ayant remarqué des cloques sous les préparations, je dégaze les clivages de NaCl par étuvage à 300°C pendant 20 mn environ dans le four de recuit. Une fois le support de condensation refroidi, j'opère la vaporisation en augmentant lentement la température. En 2 minutes la température de vaporisation commençante est atteinte. La vaporisation (ou plutôt la sublimation) suivie avec un verre au cobalt s'opère en 1 minute 30 maximum. La préparation est alors introduite dans le four de recuit encore chaud elle est chauffée à 450°C en 15 Minutes, sans constater un quelconque dégazage du four (contrôle à la jauge). Cette température de 450°C est à peu près le maximum permis par la tension de vapeur^{de} NaCl : j'ai fait quelques essais à ce sujet, et à 500°C j'ai trouvé un fin dépôt blanc salin sur les parois en acier du four. La durée du recuit est variable. La couche mince se refroidit toujours sous vide. Ainsi il n'y a aucun contact avec l'atmosphère avant l'obtention du composé défini désiré.

III. - Préparation des composés définis de l'alliage Ni-Al.

1°) Méthode de contrôle d'identité.

La diffraction électronique permet non seulement d'identifier la ou les phases en présence, mais aussi la cristallisation, c'est-à-dire la taille des cristaux, leur orientation, la mono- ou polycristallinité, le degré d'ordre, etc...

L'identification est possible par la considération des distances réticulaires d_{pqr} . La détermination des d_{pqr} est possible en ayant soin de faire un étalonnage pour chaque tension d'accélération des électrons et pour une position moyenne du porte-préparations. La constante ainsi calculée est le produit de chaque d_{pqr} par le diamètre de l'anneau de diffraction correspondant : $C^{te} = d_{pqr} \times l_{pqr} = L\lambda$, où l_{pqr} est le diamètre de l'anneau, L la distance objet-écran, λ la longueur d'onde du faisceau électronique. Ainsi une fois cette constante déterminée, pour une tension donnée, la mesure du diamètre l d'un anneau fournit la distance réticulaire d_{pqr} cherchée. La variation de la position de l'objet (L) influe sur la valeur de la constante et par là sur d_{pqr} : il faut évaluer la faible variation de la constante.

Un tableau (fig. 14) permet de comparer les d_{pqr} du nickel, de l'aluminium et des quatre composés envisagés; y figurent également les intensités relatives en diffraction X et les indices pqr des familles de plan, correspondants. Son observation permet de voir quelles sont les distinctions entre ces six corps.

[illegible]

2°) Difficultés rencontrées et méthode pratique de préparation.

Un recuit permettant la diffusion et partant la formation et l'homogénéisation de l'alliage, s'est rapidement avéré indispensable.

De nombreux essais ont montré un départ systématique d'aluminium au cours de la formation de l'alliage désiré. Ainsi une composition ^{calculée}/devant aboutir au composé NiAl_3 fournissait en fait $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$.

Ces difficultés ont fourni une méthode pratique de préparation. J'ai fait une étude au microscope électronique J E M sur deux préparations de composition calculée Ni Al_3 et $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$. La préparation de composition Ni Al_3 chauffée à 600°C sur grille de palladium à l'intérieur du microscope, a fourni uniquement un cliché de $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ après avoir donné à température ambiante les raies du nickel et de l'aluminium : ainsi le recuit était nécessaire et de l'aluminium disparaissait, vraisemblablement pendant ce recuit. La préparation de composition $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ a donné un cliché de Ni Al après chauffage à 600°C pendant 5 mn, puis un cliché de Ni_3Al , une fois portée à 700°C pendant 5 mn. Un départ d'aluminium s'est donc produit.

3°) Préparation de Ni_3Al .

J'ai obtenu par hasard ce composé que je ne désirais pas utiliser dans l'immédiat. Je ne l'ai d'ailleurs pas obtenu seul, mais associé à $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ ou à Ni Al , en partant respectivement de la composition de Ni Al_3 ou de Ni Al .

4°) Préparation Ni Al .

Etant donné son large domaine d'existence, cette phase s'obtient facilement à partir de la composition équiatomique.

Fig. 15

Cliché		Ni Al		
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I rel(RX)	pqr
m	2,81	2,87	40	100
F ⁺ large	2,02	2,02	100	110
f	1,652	1,655	20	111
F ⁻	1,428	1,434	20	200
f	1,28	1,285	10	210
F	1,165	1,171	70	211
m ⁻	1,015	1,015	20	220
m	0,902	0,91	)	310
f	0,818	0,83	(calc.	222
m	0,762	0,77	)	321

Fig. 16

Cliché		Ni ₂ Al ₃		
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I rel(RX)	pqr
m	4,87	4,88	11	001
m ⁺	3,47	3,49	12	100
m	2,84	2,84	10	101
F ⁺ large	2,03	2,01	100	102,110
F	1,44	1,42	20	202
F	1,175	1,16	65B	104,212
f large	1,015	1,01	33B	204,220
m ⁻	0,905			
f large	0,835			
m ⁻	0,825			

Les raies faibles de Ni₂ Al₃ ne sont pas décelées

Fig. 17

Cliché		Ni Al ₃		
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I rel (RX)	pqr
m	3,92	3,89	70	101
m	3,64	3,68	50	020
m ⁺	3,46	3,44	100	111
m	3,02	3,01	60	210
m	2,70	2,71	3	201
m ⁻	2,56	2,55	30	211
m ⁻	2,43	(2,46	40	(220
		(2,40	20	(002
m ⁻	2,24	2,26	5	102
F large	2,17	(2,18	70	(221,031
		(2,16	80	(112
m	2,08	2,07	100	131
		(2,01	40	(022
F large	1,99	(2,00	90	(301
		(1,97	70	(230
f	1,925	1,93	100	202,311
f ⁻	1,875	1,88	30	212
f ⁻	1,835	1,84	30	040
f	1,76	1,76	20	321
f	1,66			
f ⁻	1,52			

Les intensités sont souvent différentes

7°) Etat de cristallisation des composés préparés.

Les clichés réalisés sont toujours nets, les cercles obtenus sans halo, ni ponctués, ni arqués. Les clivages de Na Cl ne donnent pas lieu à une orientation par épitaxie, contrairement à ce que j'attendais. Les couches sont polycristallines, à cristaux assez fins, mais n'allant pas à l'"amorphisation". S'il y a d'autres corps mélangés, leur teneur doit être inférieure à 5% pour chacun.

Ces composés peuvent être considérés comme purs et homogènes à l'échelle de l'investigation de la diffraction électronique. Comme la diffraction des électrons sera la méthode d'identification des corps en présence tout au long de cette étude, l'approximation avec laquelle on peut affirmer l'existence ou la pureté d'un corps, sera toujours valable.

8°) Remarque sur cette préparation.

La manière d'obtenir les divers composés n'est pas très classique par rapport à ce qui se fait à l'état massif, mais il ne faut pas oublier que les évaporations sont plutôt des sublimations. Ainsi le diagramme d'équilibre est-il abordé par "le bas", contrairement à ce qui se produit quand on part de la solution liquide des deux métaux.

3ème partie

ETUDE DE L'ACTION DE LA SOUDE SUR LES COUCHES MINCES PREPAREES.

I. - Généralités.

A l'état massif, l'alliage Ni-Al attaqué par la soude fournit un nickel possédant des propriétés catalytiques très intéressantes, et appelé nickel Raney.

De nombreux travaux expliquent ces propriétés catalytiques et les relient à ses propriétés physiques et chimiques.

L'activité catalytique est reliée à la teneur en hydrogène. BOUGAULT, CATTELAÏN et CHABRIER [13] penchent pour un mélange d'hydrures. SMITH, CHADWELL et KIRSLIS [14] inclinent pour une adsorption sous forme atomique métastable. AUBRY [15] se prononce pour de l'hydrogène adsorbé ou absorbé. FREIDLIN et RUDNEVA [16] précisent que l'hydrogène existe sous forme adsorbée d'une part en couche à la surface et d'autre part structuralement. KOKES et EMMETT [17] forment l'hypothèse que l'hydrogène s'allie par substitution au nickel, chaque atome d'hydrogène fournissant un électron à la couche 3d du nickel (on peut remarquer que l'addition d'un électron au nickel fournit la structure électronique du cuivre). MENARD, TRAMBOUZE et PRETTRE [18] supposent eux, la formation d'une solution solide d'insertion $H^+ - Ni^-$. MARS, SCHOLTEN et ZWIETERING [19], puis TARAMA et KUBOMATSU [20] pensent que la plus grande partie de l'hydrogène provient d'une réaction de l'eau sur l'aluminium non attaqué.



La composition chimique du nickel Raney varie beaucoup suivant l'alliage et le mode d'attaque. Il peut y avoir en plus du nickel, de l'alumine, de l'aluminate de sodium, de la soude, de l'aluminium encore allié au nickel, voire même de l'aluminium. Composition et teneur sont très controversés.

II.-Méthode d'attaque

Les couches minces préparées sont détachées du support en les immergeant doucement dans la soude utilisée, de façon telle que la couche flotte sur la liqueur d'attaque. L'attaque sera faite tout d'abord par la soude 6 N, puis, si la réaction est trop violente, en utilisant la solution normale. La durée de l'action est fonction de sa violence. La couche mince est retirée à l'aide d'une grille à mailles serrées en cuivre, électroformée; préalablement la grille est désoxydée à la vapeur d'acide nitrique fumant, puis lavée et nettoyée au benzène et à l'alcool. La préparation est alors lavée à l'eau déminéralisée, ou à l'alcool, plusieurs fois si nécessaire. Elle est séchée à l'étuve vers 40-50°C, sur sa grille de cuivre. Ainsi elle est prête à être examinée au diffracteur.

J'ai d'abord travaillé à l'air, puis en fonction des résultats obtenus j'ai été amené à recommencer les attaques en atmosphère inerte, c'est-à-dire dans une boîte à gants parcourue par un courant d'azote.

III- Attaques menées à l'air.

1°) Sur Ni Al.

Ce composé pris à l'état massif est jugé inattaquable par la soude. Après une attaque de 3 h. par la soude 6 N à froid j'ai retrouvé intacte la couche mince ayant cette composition. Une attaque de 2 j 1/2 conduit à un cliché indiquant la présen-

ce de Ni Al, mais aussi des raies supplémentaires avec halo dirigé vers la suivante (fig.18). Dans le tableau figurent les raies observées et en regard les listes des raies de Ni Al et de l'hydroxyde de nickel III,II. Ces dernières figurent dans le fichier ASTM. L'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $2 \text{NiO}(\text{OH})$ est de symétrie hexagonale, ses paramètres sont $|\vec{a}| = 3,04 \text{ \AA}$, $|\vec{c}| = 14,6 \text{ \AA}$ et $\frac{c}{a} = 4,803$. (Cliché N°2, p.35).

La raie 1,96 (5)1,0,5 de cet hydroxyde est très faible, il n'est pas anormal qu'elle manque, d'autant plus qu'étant très proche d'une raie très forte et large, elle peut disparaître dans son halo. Les raies 4,7 (100D) 0,0,3 et 2,42 (80D) 0,0,6 manquent systématiquement dans tous les clichés réalisés; les indices correspondants sont de la forme (0,0,r), ainsi tous les plans parallèles à la base ne diffractent pas : le faisceau électronique direct doit être approximativement perpendiculaire à ces familles de plans. L'hydroxyde envisagé admet donc un axe de fibre parallèle à $\vec{c}$.

2°) Sur $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$.

Trois séries d'attaque ont été réalisées à froid en utilisant la soude 6N, le lavage étant effectué à l'eau déminéralisée.

a) Durée d'attaque : 3 heures. - Les divers clichés obtenus dénotent le plus souvent la présence de nickel accompagné d'oxyde de nickel NiO. Parfois il reste du composé $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ non attaqué.

La figure 19 montre à la fois les raies de Ni et de NiO, c'est de loin le cas le plus fréquent. L'oxyde NiO est de symétrie cubique, son groupe de symétrie est $F m \bar{3} m$, son paramètre $|\vec{a}| = 4,1769 \text{ \AA}$. Le diagramme de NiO est assez flou, indiquant des cristaux de petite taille. (Cliché N°4, p.35).

J'obtiens également, mais rarement, un cliché dont le diagramme ne semble pas correspondre à un composé déjà identifié figurant dans la littérature.

Fig. 18

Cliché		Ni Al			Ni _{III, II} hydroxyde		
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I rel (RX)	pqr	d _{pqr}	I rel (RX)	pqr
m	2,89	2,87	40	100	4,7	100 D	003
m	2,62				2,63	10	100
F ⁺ large	2,04	2,02	100	110	2,42	80 D	006
					1,96	5	105
m	1,66	1,655	20	111			
m	1,525				1,52	50	110
m ⁺	1,44	1,434	20	200	1,41	50	114
m ⁻	1,29	1,285	10	210			
F	1,175	1,171	70	211			
m	1,015	1,015	20	220			
f	0,965	0,96	)	300			
m ⁺	0,91	0,91	(	310			
f	0,83	0,83	) calc.	222			
m ⁺	0,77	0,77	(	321			
f ⁻	0,675	0,68	)	411			

Fig. 19

Cliché		Ni			Ni O		
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I rel (RX)	pqr	d _{pqr}	I rel (RX)	pqr
m	2,40				2,410	91	111
F large	2,03	2,034	100	111	2,088	100	200
m	1,775	1,1762	42	200			
m ⁺ floue	1,48				1,476	57	220
m	1,253	1,246	21	220	(1,259	16	311
					(1,206	13	222
f	1,07	1,0624	20	311			
m	1,02	1,0172	7	222	1,0441	8	400
					(0,9582	7	331
f	0,95				(0,9338	21	420
f ⁺ floue	0,80	0,8084	14	331	(0,8040	7	511
					(0,8527	17	422

Le tableau suivant (fig.20) indique les raies de ce composé que j'appellerai "résidu d'attaque".

I Obs.	m ⁻	F	m	f
d _{pqr} ms	2,55	2,08	1,51	1,255

(fig.20)

b) Durée d'attaque : 2 heures. - Les différentes photos réalisées indiquent la présence du composé Ni_2Al_3 non attaqué, accompagné de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $2\text{NiO}(\text{OH})$ déjà identifié dans l'attaque de Ni Al . De la même façon, pour ce dernier composé, seules certaines raies apparaissent (fig. 21). On observe la même texture que dans le cas rappelé. Les raies faibles de Ni Al_3 ne sont pas observées, il en est de même pour l'hydroxyde.

c) Durée d'attaque : 1 heure. - J'obtiens les mêmes résultats que pour une durée d'attaque de 2 heures. (cliché N°5, p.35).

3°) Sur Ni Al_3 .

La réaction avec la soude 6N étant très violente, j'utilise aussi une solution normale. Les durées d'attaque sont courtes. La couche mince, colorée en jaune laiton, vire en quelques secondes au gris et se désagrège rapidement. Aussi la récupération après lavage est-elle délicate.

a) Attaque en 1 m. par la soude 6N - Un seul lavage à l'eau déminéralisée est effectué pendant 15 mn.

L'examen des divers clichés réalisés indique l'existence de nickel. Mais le diagramme du nickel est accompagné d'un autre diagramme (fig.22). En considérant les intensités relatives des réflexions dues au nickel, certaines raies doivent être communes aux deux diagrammes, notamment les raies 2,06,



Fig. 21

Cliché		Ni ₂ Al ₃			Ni _{III, II} hydroxyde		
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I (RX)	pqr	d _{pqr}	I (RX)	pqr
f ⁻	3,45	3,49	12	100			
m ⁻	2,65				2,63	10	100
F ⁺	2,02	2,01	100	102,110			
F ⁻	1,53				1,52	50	110
f	1,43	1,42	20	202	1,41	50	114
m	1,16	1,16	65B	104,212			
f	1,00	1,01	33B	204,220			
f	0,895						
f	0,76						

Fig. 22

Cliché		Ni		
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I (RX)	pqr
m	2,478			
F ⁺ large	2,06	2,034	100	111
m ⁻	1,76	1,762	42	200
F	1,48			
m ⁻	1,258	1,246	21	220
m ⁻	1,20			
f	1,067	1,0624	20	311
f	0,94			
f ⁻	0,855			

très forte et très large, et 1,26, moyenne faible. Ainsi la liste suivante de distances réticulaires (fig.23) peut être retenue, après avoir fait abstraction de celles du nickel :

I Obs.	m	F	F ⁻	m ⁻	m ⁻	f	f ⁻
d _{pqr} mes	2,47-8	2,04-8	1,48-9	1,25-6	1,20	0,94	0,855-60

(fig.23)

L'imprécision des valeurs données provient de ce que les raies correspondantes sont floues, notamment les raies de faible intensité. (cliché N°7, p.35).

Cette liste de distances réticulaires serait celle correspondant à l'oxyde NiO (en se reportant au tableau de la figure 19), sauf la première; l'écart pour cette raie est important et a été confirmé sur tous les clichés observés. De plus une inversion existe également quant aux intensités relatives : la première raie devrait être plus intense que la troisième.

Une seule des photos faites révèle la présence simultanée du nickel et de l'oxyde NiO.

Tous les diffractogrammes obtenus présentent des raies floues et partant difficiles à pointer et mesurer, mais ce défaut dû à une médiocre cristallisation (cristaux de petite taille) ne suffit pas, semble-t-il, à lever l'ambiguïté concernant la raie 2,47-8 (au lieu de 2,410).

b) Attaque en 40 sec. par la soude 6N. Ici encore je n'ai pu effectuer qu'un seul lavage de 10mn à l'eau déminéralisée, la préparation étant déjà de récupération très difficile.

Je n'obtiens qu'un seul genre de cliché, les raies sont floues et un halo existe entre les deux premières. La liste



des distances réticulaires mesurées est la suivante (fig.24):

I obs.	m^+	m	F	f	f	f^-
d_{pqr} ms	2,545	2,06	1,51	1,28	1,20	0,98

(fig.24)

Ce résultat semble rejoindre celui obtenu lors de l'attaque de $Ni_2 Al_3$ pendant 3 h. (fig.20); les quatre premières raies sont à peu près semblables bien que les intensités soient un peu différentes.

Le composé ainsi mis en évidence pourrait donc être le même "résidu d'attaque", et je ne trouve pas de nickel associé.

c) Attaque en 2 mn par la soude normale. - L'attaque est nettement moins violente, la coloration disparaît en 1 mn, la préparation se tient mieux et n'est pas désagrégée. Aussi j'effectue deux lavages successifs de 2 mn et 10 mn

J'observe deux genres de clichés, aussi bien sur l'écran fluorescent qu'an photo; ils correspondent à ceux obtenus précédemment dans les attaques effectuées avec la soude 6N pendant 1 mn et 40 sec.(cliché N°8, p.35).

Ainsi s'avère possible l'existence des deux composés mis en évidence. L'un correspond à la liste des distances réticulaires données par le tableau de la figure 23 et accompagne toujours le nickel; l'autre correspond au tableau de la figure 24 et apparaît seul.

4°) - Conclusions

Dans ces différentes attaques, je relève que le composé $Ni Al$ ne conduit pas au nickel après attaque à la soude, que les composés $Ni_2 Al_3$ et surtout $Ni Al_3$ laissent apparaître du nickel en plus des phases non transformées. Seul le composé



Ni Al_3 disparaît rapidement et totalement. Dans tous les cas un autre composé se forme : soit l'hydroxyde de nickel III,II, soit l'oxyde NiO , soit d'autres composés non identifiés, composés mal cristallisés et proches de cet oxyde.

Pour éliminer l'influence de l'oxygène de l'air et diminuer celle de l'eau, j'ai continué ces attaques en opérant en atmosphère inerte (azote) et en lavant les produits d'attaque à l'alcool absolu.

IV - Attaques menées en atmosphère d'azote.

Je me suis limité aux deux cas les plus intéressants, c'est-à-dire à l'attaque des composés $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ et Ni Al_3 .

1°) Sur $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$.

a) Attaque par la soude normale durant 1 h. - Les photos réalisées indiquent la présence, associés, soit du composé $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ intact et de nickel, soit du composé $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ non attaqué, de nickel et d'hydroxyde de nickel III,II ayant toujours l'orientation vue précédemment. Les raies sont fines, la cristallisation est bonne.

A côté de la préparation, je trouve cette fois de fines aiguilles d'aluminate de sodium Na Al O_2 ; je les ai observées au microscope binoculaire et j'ai effectué un diffractogramme d'identification.

b) Attaque par la soude 6N durant 1 h. - Là encore je retrouve l'association du composé $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ non transformé et de nickel ou d'hydroxyde de nickel III,II orienté.

De même, un cliché arqué et ponctué, donc dénotant une texture orientée, montre la présence d'aluminate de sodium Na AlO_2 .

2°) Sur Ni Al_3 - Attaque par la soude normale durant 2 mn/2.
 Les résultats obtenus à l'air sont confirmés. L'association de nickel et d'oxyde de nickel NiO est fréquemment obtenue. Certains clichés montrent l'existence à côté du nickel, du composé proche de l'oxyde Ni O (Fig.23), qui en diffère par sa première raie (2,47-8). J'obtiens encore seul, le "résidu d'attaque" déjà vu (fig. 24). Parfois seul est obtenu l'oxyde NiO .

En outre, quelques clichés montrent la présence simultanée du composé Ni_2Al_3 , impureté de la préparation de la phase Ni Al_3 considérée, du composé appelé "résidu d'attaque" et de nickel chargé en hydrogène (fig.25). Ce dernier composé a été mis en évidence par A.JANKO et P.MICHEL [21]. Ce nickel chargé en hydrogène peut être considéré comme un hydrure de nickel stable en couches minces, son diagramme est celui d'un composé cubique à faces centrées de paramètre $|\vec{a}| = 3,70 \text{ \AA}$. Une photo complémentaire de microdiffraction réalisée au microscope électronique confirme ce résultat, les raies y sont ponctuées (conséquence de la grosseur des éléments en présence).

V - Essai d'étude des composés trouvés

Estimant que les composés non identifiés étaient du genre oxyde ou hydroxyde de nickel, j'essaie de réduire par l'hydrogène, les préparations attaquées par la soude. Pour cela j'utilise de l'hydrogène très pur et j'opère la réduction dans un four en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène. Je choisis de chauffer à 350°C , les différents auteurs consultés estimant qu'à cette température les oxydes et hydroxydes de nickel sont réduits.

1°) Préparation de $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$.

a) Préparation attaquée par la soude 6N durant 1 h. sous azote
 Après une réduction de 25 mn à 350°C , j'obtiens uniquement du nickel.

Fig. 25

Cliché		Ni ₂ Al ₃			Résidu d'attaque		Hydrure de Ni
I obs.	d _{pqr} mes.	d _{pqr}	I (RX)	pqr	d _{pqr} mes.	I obs.	d _{pqr}
m	2,55				2,54.5	m ⁺	
m	2,13						2,14
f	2,07				2,06	m	
F	2,00	2,01	100	102,110			
m ⁺	1,845						1,85
F ⁺	1,525				1,51	F	
m	1,42	1,42	20	202			
m ⁺	1,31.2						1,31
m ⁺	1,28				1,28	f	
m ⁺	1,22				1,20	f	
m	1,155	1,16	65B	104,300			
f	1,08						1,115

Fig. 26

Cliché		Ni ₂ Al ₃			Ni		
I obs	d _{pqr} mes	d _{pqr}	I (RX)	pqr	d _{pqr}	I (RX)	pqr
F large	2,01	2,01	100	102,110	2,034	100	111
m	1,755				1,762	42	200
f	1,40	1,42	20	202			
m ⁺	1,24				1,246	21	220
m	1,155	1,16	65B	104,212			
m ⁺	1,058	1,05	9	114,302	1,0624	20	311
f	1,005	1,01	33B	204,220	1,0172	7	222
					(0,8084	14	331
f large	0,80				(0,7880	15	420

Fig. 27

Cliché		Ni		
I obs	d _{pqr} mes	d _{pqr}	I (RX)	pqr
F	2,03	2,034	100	111
m	1,765	1,762	42	200
m	1,245	1,246	21	220
m ⁺	1,065	1,0624	20	311
f	1,023	1,0172	7	222
tf	0,885	0,8810	4	400
f ⁺	0,812	0,8084	14	331
f ⁺	0,79	0,7880	15	420

Les raies faibles de Ni et Ni₂Al₃ l'apparaissent pas

b) Préparation attaquée par la soude normale durant 1 heure sous azote. - Après une réduction de 10mn, j'obtiens simultanément du nickel et du composé $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$ non attaqué. (fig.26).

2°) Préparation de Ni Al_3 - attaquée par la soude normale durant 2mn 1/2 sous azote. La réduction dure 10 mn à 350°C .

Tous les clichés réalisés n'indiquent que l'existence du nickel. (fig.27) (cliché N°9, p.35).

3°) - Conclusion des essais

Les composés non identifiés doivent être du type oxyde ou hydroxyde de nickel. Les attaques ayant été faites en atmosphère d'azote, l'existence d'un carbonate est impossible.

VI - Résultats de ces attaques

1°) Avec Ni Al .

L'attaque est incomplète. Il se forme l'hydroxyde de nickel III,II orienté.

2°) Avec $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$

L'attaque n'est pas totale, ceci varie avec la durée de l'action et avec la concentration de la soude. Du nickel apparaît, le plus souvent associé à un autre composé.

Ce dernier composé est l'hydroxyde de nickel III,II $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 2 $\text{NiO}(\text{OH})$ présentant un axe de fibre parallèle à $\vec{c}$.

L'oxyde de nickel NiO ne se forme pas en atmosphère inerte, son existence doit tenir à une oxydation du nickel par l'oxygène de l'air; en effet ce nickel libéré de l'alliage par élimination de l'aluminium, est activé et ainsi facilement oxydable.

3°) Avec Ni Al₃.

L'attaque est violente. Le composé Ni Al₃ est détruit, il ne reste que le nickel, mais ce dernier est le plus souvent accompagné d'un ou de plusieurs composés.

Tout d'abord il se forme de l'oxyde de nickel NiO. Les autres composés non identifiés sont soit du type oxyde, soit du type hydroxyde de nickel.

Quelques fois l'attaque à la soude montre la présence de nickel chargé en hydrogène sous forme d'hydrure de nickel.

VII - Interprétation des résultats

Une première remarque importante s'impose : toutes les attaques par la soude sont activées par rapport à celles pratiquées sur des composés massifs. Ceci peut s'expliquer soit par l'effet de la surface, qui, dans les conditions mêmes réalisées au cours de cette étude (couches minces, action chimique de la soude sur des préparations flottantes), est prépondérant, soit par l'existence de défauts plus nombreux dans les films minces.

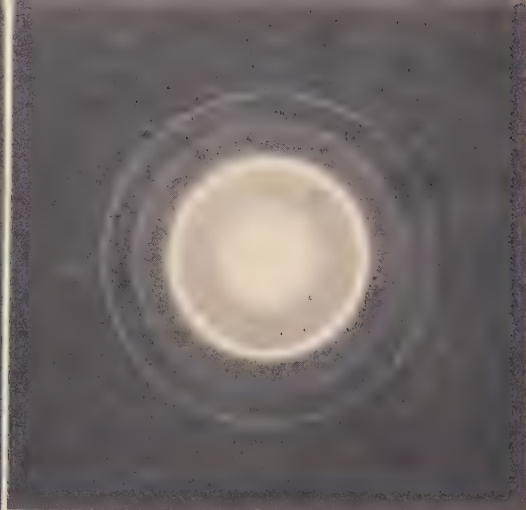
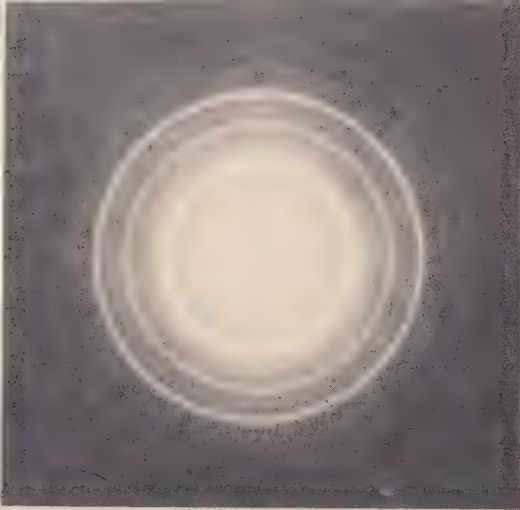
L'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂, 2Ni O(OH) semble formé par action des ions OH⁻ de la soude sur le nickel actif résultant de l'élimination de l'aluminium. Le fait que l'hydroxyde de nickel III,II présente une texture prononcée (l'axe $\vec{c}$ des différents cristaux est parallèle à la normale de la préparation) peut s'expliquer par le mécanisme suivant. Lors de la dissolution de l'aluminium de la couche superficielle de l'alliage, on obtient d'une part une libération de nickel actif et d'autre part une chimisorption d'ions OH⁻ de la soude, sur la surface. Une diffusion de nickel à travers la couche d'ions OH⁻

donne ensuite lieu à la formation de l'hydroxyde. Ainsi la texture observée s'explique par l'orientation des feuilletts d'ions OH^- par la surface de la couche mince. Un sens inverse de diffusion d'ions OH^- vers l'intérieur du film, bien improbable en raison du gros diamètre des ions OH^- , aurait donné un hydroxyde sans orientation préférentielle, la couche mince étant au départ polycristalline.

Cette réaction semble surtout avoir lieu pour les couches formées des composés Ni Al et $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$. Par contre le composé Ni Al_3 conduit surtout à l'oxyde de nickel NiO . La formation de cet oxyde dans un milieu sans oxygène, peut s'expliquer par l'interaction des ions OH^- adsorbés à la surface du film en présence de nickel et d'hydrogène. Il est également remarquable de constater que dans le cas de l'attaque de la phase Ni Al_3 par la soude, on observe dans les produits de la réaction un hydrure de nickel. Ce composé instable à l'état massif, est stable en couches minces, confirmant ainsi un résultat ancien. Cet hydrure est formé par action de l'hydrogène libéré lors de l'attaque de l'alliage, sur le nickel.

Souvent l'attaque par la soude laisse un composé inconnu, soit celui désigné par "résidu d'attaque", soit celui proche de l'oxyde NiO . Il semble qu'on se trouve en présence d'un oxyde ou hydroxyde de nickel mal cristallisé, dont le réseau est voisin de celui de l'oxyde NiO .

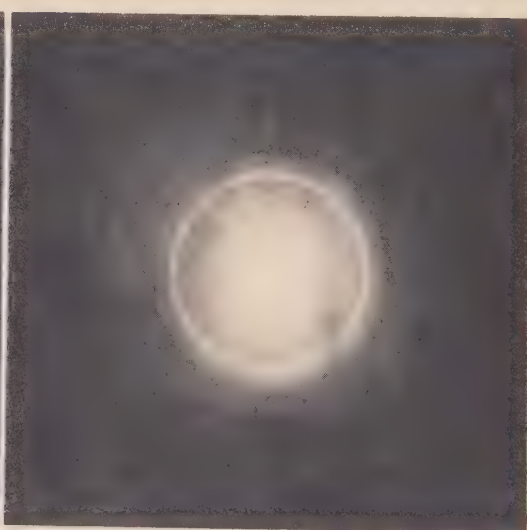
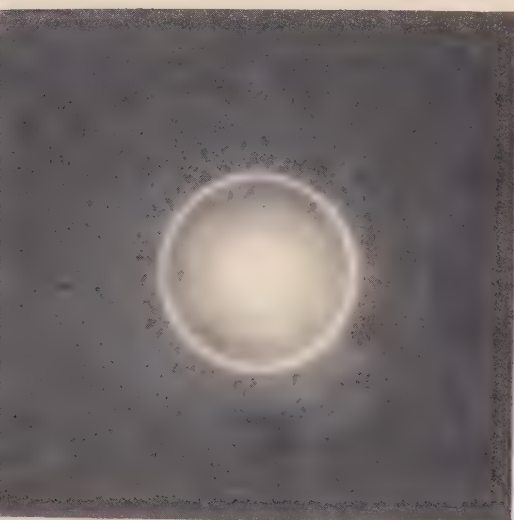
Une hypothèse possible, qui demande encore certaines vérifications, est la suivante : le nickel libéré à partir de l'alliage lors de l'attaque, forme de très petits cristaux d'oxyde NiO . Ces cristaux dont la dimension est de quelques mailles cristallines, adsorbent alors des ions OH^- de la solution de soude, ou de l'hydrogène libéré lors de la réaction.



n°1 . NiAl - 50 KV.

n°2 . $\text{NiAl} + \text{hydroxyde Ni}_{\text{III,II}}$ - 50 KV.

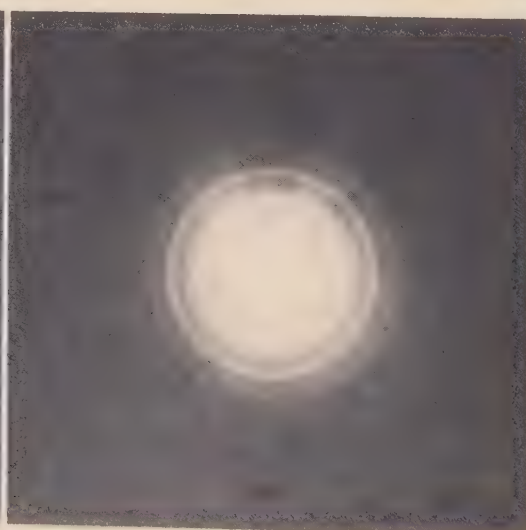
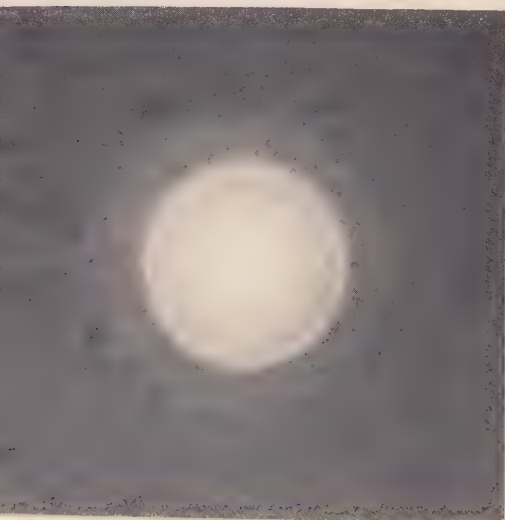
n°9 . Nickel - 70



n°3 . Ni_2Al_3 - 50 KV.

n°4 . $\text{Ni} + \text{NiO}$ - 50 KV.

n°5 . $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{hydroxyde Ni}_{\text{III,II}}$



n°6 . NiAl_2 50KV.

n°7 . $\text{Ni} + \text{composé proche de NiO}$. 80KV.

n°8 . Résidu d'attaque.

LEGENDES DES CLICHES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE CI-CONTRE.

- N°1 - Composé Ni Al obtenu après un recuit de 3 h à 450°C -(fig.15)
- N°2 - Composé Ni Al attaqué par la soude 6N durant 2 j 1/2 : présence de Ni Al non attaqué et d'hydroxyde de Ni III,II orienté. - (fig.18).
- N°3 - Composé Ni₂ Al₃ obtenu après un recuit de 2 h à 450°C - (fig.16).
- N°4 - Composé Ni₂ Al₃ attaqué par la soude 6N durant 3 h : présence de Ni et d'oxyde NiO (petits cristaux) - (fig.19).
- N°5 - Composé Ni₂ Al₃ attaqué par la soude 6N durant 1 h : présence de Ni₂ Al₃ non attaqué et d'hydroxyde de Ni III,II orienté - (fig.21)
- N°6 - Composé Ni Al₃ obtenu après un recuit de 30 mn à 450°C - (fig. 17).
- N°7 - Composé Ni Al₃ attaqué par la soude 6N durant 1 mn : présence de Ni et d'un composé proche de NiO - (fig.22 et 23).
- N°8 - Composé Ni Al₃ attaqué par la soude Normale durant 2 mn : présence d'un résidu d'attaque. - (fig.24).
- N°9 - Composé Ni Al₃ attaqué par la soude Normale durant 2 mn 1/2 en atmosphère d'azote, puis subissant une réduction par l'hydrogène à 350°C pendant 10 mn : présence de Ni - (fig.27)

C O N C L U S I O N

Le diffracteur à électrons, à cathode de STEIGERWALD, est un appareil à faible énergie; son faisceau direct est fin, la concentration est obtenue conjointement par le réglage de l'intensité du filament et par la variation de tension du wehnelt. En général une faible intensité de filament suffit, ce qui ménage la durée de vie de ce dernier; toutefois son remplacement ne demande qu'un tour de main vite acquis. La tension d'utilisation est couramment de 70-80 KV, malgré les nombreuses ouvertures pratiquées; ces dernières sont d'ailleurs d'un grand intérêt pour des opérations différentes.

Les couches minces de composés intermétalliques définis de l'alliage Ni-Al ont été obtenues pures à l'échelle d'investigation de la diffraction électronique, par un procédé différent de celui employé à l'état massif. Tous les composés plus riches en nickel que la phase Ni-Al, sont préparés avec une quantité d'aluminium supérieure à celle du composé désiré, le recuit de formation de l'alliage entraînant une perte d'aluminium.

Les attaques à la soude montrent que la réactivité chimique est accrue à l'état de couches minces. Le composé Ni Al s'attaque à froid par la soude 6N. La phase $Ni_2 Al_3$ est rapidement attaquée même par la soude normale. Quant au composé $Ni Al_3$, sa destruction est très rapide, même avec la concentration normale. Pour ces deux composés riches en nickel (pourcentage atomique supérieur à celui de l'aluminium), l'attaque forme du nickel certainement ^{chargé} en hydrogène, mais de même structure et paramètres que le nickel. L'hydroxyde de nickel III, II se for-

me dans l'action sur $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$, tandis que Ni Al_3 laisse place, en sus du nickel, à de l'oxyde de nickel NiO et à des composés non encore déterminés, mais qui sont des oxydes ou hydroxydes de nickel. Mais de plus, dans cette dernière attaque, apparaît un composé d'hydrogène et de nickel.

Ainsi du "nickel Raney" peut être préparé en couche mince, ce qui est intéressant en tant que préparation de microscopie et de diffraction électronique, et peut-être comme catalyseur de certaines microréactions chimiques.

Ce travail permet également de mieux connaître les réactions qui ont lieu à la surface des alliages Nickel-Aluminium, lors de la préparation du "nickel Raney", notamment en ce qui concerne la formation d'oxydes ou d'hydroxydes mettant en jeu des mécanismes de diffusion ou de réaction entre corps adsorbés.

D'une façon plus générale, les méthodes et moyens mis au point semblent pouvoir être utilisés avec profit pour l'étude de divers phénomènes de corrosion ou d'action protectrice des couches minces (films peu solubles, dépôts électrolytiques) dont l'importance pratique est très grande et dont la nature est encore mal connue.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] - P. MICHEL - Thèse d'Ingénieur docteur - 1956.
- [2] - BRADLEY et TAYLOR - Proc.Roy.Soc. A, 56, 1937.
- [3] - M. RANEY - US Patent 1563 787 (Déc.1925).
- [4] - Techniques de l'Ingénieur - S. GOLDSZTAUB et P.MICHEL
P. 2030 . 1-12.
- [5] - Optik - 5 - Heft 8/9 - 1949 - 469-478.
- [6] - Métal Physics and Physical-Métallurgy-vol.4 p.377-379
- [7] - Metals référence book - SMITHELLS - London Butterworths
1962 - vol. 1.
- [8] - W.O. ALEXANDLER et N.B. VAUGHAN. J.Inst.Métals - 1937,61,250.
- [9] - H.GROEBER et V.HAUK. Z.Metallkunde. 1950, 41,(8),283.
- [10] - H.W.L.PHILLIPS. Inst.Met.Ann. Eq. Diag.N°18.
- [11] - A.J.BRADLEY et A.TAYLOR. Phil. Mag. S7 - vol.23 N°158,
juin 1937, 1049-67.
- [12] - G.RANC. Thèse (1957) - Technique des couches minces.
- [13] - J.BOUGAULT,E.CATTELLAIN et CHABRIER. Bull.Soc.Chim.Fr.,
5, 1699, 1938.
- [14] - SMITH,CHADWELL et KIRSLIS. Jour. Phys.Chem.,59,820,1955.
- [15] - J. AUBRY. Bull.Soc.Chim. Fr.,5, 1333, 1938.
- [16] - FREIDLIN et RUDNEVA - Akad Naud SSSR, 557-568, 1957.
- [17] - KOKES et EMMETT. J.Amer.Chem.Soc.,83,29,1960.
- [18] - MENARD,TRAMBOUZE et PRETTRE - Bull.Soc.Chim.Fr.,401,1963.
- [19] - MARS,SCHOLTEN et ZWIETERING. Actes du 2ème Congrès Int.
Catalyse Paris 1960, 1245.
- [20] - TARAMA et T. KUBOMATSU. Nippon Kagaku Zasshi, 82,12, 1633,
1960.
- [21] - A.JANKO et P. MICHEL. C.R. Acad. Sc. 251, 1960 p.1001-1003.

T a b l e d e s m a t i è r e s

	Pages
Introduction	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
Réalisation d'un diffracteur à électrons.	3
I.- Intérêt de la diffraction des électrons	3
II.- Principe d'un diffracteur à électrons	4
III.- Choix de la source d'électrons	5
IV.- La cathode de STEIGERWALD	6
1°) Système habituel	6
2°) Relation entre l'intensité d'illumination et l'ouverture	7
3°) Principe d'une nouvelle source d'électrons	8
4°) Réalisation pratique d'un tel système	9
V.- Construction du diffracteur	10
VI.- Utilisation du diffracteur	12
 <u>DEUXIEME PARTIE</u>	
Préparation des composés définis de l'alliage Ni-Al, en couches minces.	14
I.- Etude de l'alliage Ni-Al	14
II.- Méthode de préparation	15
1°) Choix de cette méthode	15
2°) Vaporisation des deux métaux	16
3°) Description de l'appareillage utilisé	17
a) Généralités	17
b) Appareillage	17
4°) Mode opératoire	19



	pages
III.- Préparation des composés définis de l'alliage Ni-Al	20
1°) Méthode de contrôle d'identité	20
2°) Difficultés rencontrées et méthode pratique de préparation.	21
3°) Préparation de $Ni_3 Al$	21
4°) Préparation de $Ni Al$	21
5°) Préparation de $Ni_2 Al_3$	22
6°) Préparation de $Ni Al_3$	22
7°) Etat de cristallisation des composés préparés	23
8°) Remarque sur cette préparation	23

TROISIEME PARTIE

Etude de l'action de la soude sur les couches minces préparées.

I.- Généralités	24
II.- Méthode d'attaque	25
III.- Attaques menées à l'air	25
1°) Sur $Ni Al$	25
2°) Sur $Ni_2 Al_3$	26
a) Durée d'attaque : 3 h.	26
b) Durée d'attaque : 2 h.	27
c) Durée d'attaque : 1 h.	27
3°) Sur $Ni Al_3$	27
a) Attaque en 1 mn par la soude 6N	27
b) Attaque en 40 sec. par la soude 6N	28
c) Attaque en 2 mn par la soude Normale	29
4°) Conclusions	29

	pages
IV.- Attaques menées en atmosphère d'azote	30
1°) Sur $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$	30
a) Attaque par la soude Normale durant 1h.	30
b) Attaque par la soude 6N durant 1 h.	30
2°) Sur Ni Al_3 - Attaque par la soude Normale durant 2 mn 1/2	31
V.- Essai d'étude des composés trouvés	31
1°) Préparation de $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$	31
a) Préparation attaquée par la soude 6N durant 1 h. sous azote	31
b) Préparation attaquée par la soude Nor- male durant 1 h. sous azote	32
2°) Préparation de Ni Al_3	32
3°) Conclusion des essais	32
VI.- Résultats de ces attaques	32
1°) Avec Ni Al	32
2°) Avec $\text{Ni}_2 \text{Al}_3$	32
3°) Avec Ni Al_3	33
VII.- Interprétation des résultats	33
 Légendes des clichés de diffraction électronique	 35
 CONCLUSION	 36
Bibliographie	38

Vu :

Les Membres du Jury

A. BOUTILLIER

P. MICHEL

S. TEICHNER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

signé: J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 14 Septembre 1964,

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

signé: P. LOUIS

